

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

---

---

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑪ DE 30 09 149 A 1

⑤ Int. Cl. 3:  
C 08 B 11/00

⑳ Aktenzeichen: P 30 09 149.7  
㉑ Anmeldetag: 10. 3. 80  
㉒ Offenlegungstag: 24. 9. 81

Behördeneigentum

㉓ Anmelder:  
Kohjin Co., Ltd., Tokyo, JP

㉔ Erfinder:  
Saito, Motoyasu; Mukohyama, Hideaki, Yatsushiro,  
Kumamoto, JP

㉕ Vertreter:  
Redies, F., Dr. Ing. Dr. jur.; Redies, B., Dipl.-Chem.  
Dr. rer. nat.; Türk, D., Dipl. Chem. Dr. rer. nat.; Gille, C.,  
Dipl.-Ing., Pat. Anw., 4000 Düsseldorf

⑤ Verfahren zum Veräthern von Cellulosen

DE 30 09 149 A 1

T 52 219

Anmelder: Kohjin Co., Ltd.  
 No. 1-1, Shinbashi 1-chome, Minato-ku,  
 Tokyo-to, Japan

### P a t e n t a n s p r u c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines Celluloseäthers, dadurch gekennzeichnet, daß unbehandelte oder mit einer wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids behandelte Cellulosen mit einem Verätherungsmittel umgesetzt werden in Gegenwart einer wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids, eines organischen Lösungsmittels, das mit Wasser im wesentlichen nicht mischbar ist und das Verätherungsmittel lösen kann, und eines quaternären Salzes der allgemeinen Formel



worin M ein Stickstoff- oder Phosphoratom,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander jeweils eine organische Gruppe und  $\text{X}^-$  ein Anion bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der organischen Gruppe des quaternären Salzes um eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder um die Benzylgruppe handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,

daß es sich bei dem Verätherungsmittel um ein Alkylhalogenid mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder um ein Benzylhalogenid handelt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das quaternäre Salz in situ hergestellt wird durch Umsetzung einer Stickstoffverbindung oder eines Phosphins der allgemeinen Formel



worin M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine organische Gruppe bedeuten, mit einem Überschuß des Verätherungsmittels.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Stickstoffverbindung oder dem Phosphin um Verbindungen der Formel (III) handelt, worin  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder die Benzylgruppe bedeuten, mit der Maßgabe, daß  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  nicht gleichzeitig ein Wasserstoffatom darstellen, und daß es sich bei dem Verätherungsmittel um ein Alkylhalogenid mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder um ein Benzylhalogenid handelt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den als ein Ausgangsmaterial verwendeten Cellulosen um eine unsubstituierte Cellulose handelt und daß es sich bei dem erhaltenen Celluloseäther um einen durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierten Celluloseäther

oder um Benzylcellulose handelt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den als ein Ausgangsmaterial verwendeten Cellulosen um eine teilweise verätherte Cellulose handelt und daß es sich bei dem erhaltenen Celluloseäther um einen gemischten Celluloseäther handelt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der teilweise verätherten Cellulose um Carboxymethylcellulose, bei dem Verätherungsmittel um ein Äthylhalogenid und bei dem gemischten Celluloseäther um Carboxymethyläthylcellulose handelt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids um eine wäßrige Lösung von Natriumhydroxid handelt, in der die Natriumhydroxidkonzentration weniger als 50 Gew.-% und nicht weniger als 40 Gew.-% beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Carboxymethylcellulose um eine merzerisierte Carboxymethylcellulose mit einem niedrigen Molekulargewicht handelt, die hergestellt wird durch Auflösen einer Carboxymethylcellulose in einer 30 bis 70 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids und Durchkneten der erhaltenen Lösung in Gegenwart von Wasserstoffperoxid bei einer Temperatur von 10 bis 60°C unter Bildung einer merzerisierten Carboxymethylcellulose in Form eines weichen Pulvers oder in Form von Körnchen (Granulat).

11. Verfahren zur Herstellung ein r Carboxymethyläthylcellulose,

dadurch gekennzeichnet, daß die nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10 hergestellte Carboxymethyläthylcellulose in einer wäßrigen Lösung eines niederen Alkohols mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen gleichmäßig (homogen) gelöst wird und daß die erhaltene Lösung in Gegenwart von Wasserstoffperoxid auf eine Temperatur von 60°C bis zur Rückflußtemperatur erhitzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltene Carboxymethyläthylcellulose abgetrennt (gewonnen) wird durch Entfernung des Alkohols aus der Reaktionsmischung, um sie auszufällen.

---

T 52 219

Anmelder: Kohjin Co., Ltd.  
No. 1-1, Shinbashi 1-chome, Minato-ku,  
Tokyo-to, Japan.

### Verfahren zum Veräthern von Cellulosen

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Veräthern von Cellulosen; sie betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von qualitativ hochwertigen Celluloseäthern, in denen die durch Verätherung eingeführten Substituenten gleichmäßig verteilt sind.

Bei einem bekannten Verfahren zur Herstellung von Celluloseäthern werden Cellulosen, wie unsubstituierte Cellulose, Methylcellulose, Hydroxyäthylcellulose und Carboxymethylcellulose, mit einem Alkalihydroxid behandelt zur Herstellung einer Alkalicellulose und die Alkalicellulose wird mit einem Verätherungsmittel, wie z.B. einem Alkylhalogenid, umgesetzt. Es ist auch bekannt, daß die Qualität des nach einem solchen Verfahren hergestellten Celluloseäthers stark variiert in Abhängigkeit von der Gleichmäßigkeit der Verteilung der durch die Verätherung in die Cellulose eingeführten Substituenten. Das heißt, ein Celluloseäther, in dem die Substituenten gleichmäßig verteilt sind, ist ein qualitativ hochwertiger Celluloseäther, d.h. ein solcher mit einer guten Löslichkeit in Lösungsmitteln und guten Filmbildungseigenschaften beim Beschichten. Ein Celluloseäther, in dem die Substituenten nicht gleichmäßig verteilt sind, ist jedoch in solcher mit geringer Qualität, d.h. ein

geringen Löslichkeit in Lösungsmitteln und schlechten filmbildenden Eigenschaften beim Beschichten.

Bei der Herstellung von Celluloseäthern nach dem bekannten Verfahren wird durch eine Nebenreaktion mit dem in dem Reaktionssystem vorhandenen Wasser sowie durch Umsetzung mit der Alkalicellulose ein Verätherungsmittel, wie z.B. ein Alkylhalogenid, verbraucht. Aus diesem Grunde wird allgemein eine hochkonzentrierte wäßrige Lösung eines Alkalihydroxids zur Herstellung der Alkalicellulose verwendet, um das Verätherungsmittel wirksam auszunutzen. Die Verwendung einer derartigen hochkonzentrierten wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids führt jedoch zu dem weiteren Nachteil, daß das Alkalihydroxid in den Cellulosen nicht gleichmäßig dispergiert wird, so daß ein Celluloseäther entsteht, in dem die Verteilung der durch die Verätherung eingeführten Substituenten ungleichmäßig ist. Außerdem hat das bekannte Verfahren den schwerwiegenden Mangel, daß die Verätherungsreaktion eine heterogene Reaktion ist, die in einem heterogenen System durchgeführt wird, das im wesentlichen aus einer wäßrigen Phase, einer organischen flüssigen Phase (Verätherungsmittel) und einer festen Phase (Alkalicellulose) besteht, so daß ein Celluloseäther gebildet wird, in dem die Verteilung der Substituenten ungleichmäßig ist.

Zur Herstellung von Celluloseäthern, in denen die Verteilung der Substituenten gleichmäßig ist, wurden bereits verschiedene Verfahren vorgeschlagen, wie z.B. ein Verfahren, bei dem eine Alkalicellulose einer einheitlichen Qualität hergestellt und dann einer Verätherung unterworfen wird, wie in der japanischen Patentpublikation 12 954/1978 beschrieben, und ein Verfahren, bei dem ein festes Alkalihydroxid in zwei oder mehr Portionen während



der Verätherungsreaktion zugegeben wird, wie in der US-Patentschrift 2 254 249 beschrieben. Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß die Reaktionsabläufe stör anfällig sind, und der obengenannte Nachteil, der auf die heterogene Reaktion zurückzuführen ist, wird dadurch nicht grundsätzlich behoben.

Kürzlich wurde ein Versuch unternommen, um den Nachteil, der auf die heterogene Reaktion zurückzuführen ist, dadurch zu beseitigen, daß die Verätherungsreaktion in einem aprotischen polaren Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylsulfoxid, durchgeführt wird. Das aprotische polare Lösungsmittel ist jedoch teuer und es ist schwierig, das Lösungsmittel aus der Reaktionsmischung zurückzugewinnen.

Außerdem ist es schwierig, die Beschickungskonzentration (Ausgangskonzentration) der Cellulosen zu erhöhen, da die Löslichkeit der Cellulosen in dem aprotischen polaren Lösungsmittel gering ist. Aus diesen Gründen ist dieses Verfahren für industrielle Zwecke nachteilig (ungeeignet).

Andererseits variiert die Brauchbarkeit von Celluloseäthern in Abhängigkeit von der Viskosität ihrer Lösung, d.h. mit anderen Worten ihres Molekulargewichtes. Obgleich auch schon in der Vergangenheit hauptsächlich Celluloseäther, die eine Lösung mit einer mittleren Viskosität ergeben, verwendet wurden, sind neuerdings Celluloseäther, die eine Lösung mit einer hohen oder niedrigen Viskosität ergeben, wichtig geworden. Insbesondere hat die Nachfrage nach Celluloseäthern, die eine Lösung mit einer niedrigen Viskosität ergeben (nachfolgend als "niedrigviskose Celluloseäther" bezeichnet) auf dem Gebiet der Herstellung von Überzügen (Beschichtungen) zugenommen und es war deshalb erforderlich, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen Cellulose-

äthern mit einer hohen Qualität zu entwickeln.

Die Herstellung eines niedrigviskosen Celluloseäthers erfolgt nach den beiden folgenden Verfahren: bei dem einen Verfahren handelt es sich um ein Verfahren, bei dem vorher hergestellte Cellulosen mit einem niedrigen Molekulargewicht einer Verätherung unterworfen werden. Bei dem anderen Verfahren handelt es sich um ein Verfahren, bei dem ein vorher hergestellter Celluloseäther einer Depolymerisation unterworfen wird, bis sein Molekulargewicht so weit herabgesetzt worden ist, daß der gewünschte niedrigviskose Celluloseäther erhalten wird.

Das zuerst genannte Verfahren umfaßt ein Verfahren zur Herstellung eines niedrigviskosen gemischten Celluloseäthers, der eine Carboxymethylgruppe enthält, aus Carboxymethylcellulose (nachfolgend wird dafür die Abkürzung "CMC" verwendet) mit einem niedrigen Molekulargewicht. Im allgemeinen wird ein gemischter Celluloseäther mit einer Carboxymethylgruppe hergestellt durch Umsetzung einer merzerisierten CMC mit einem Verätherungsmittel, wie z.B. einem Alkylhalogenid. Die Qualität des dabei erhaltenen gemischten Celluloseäthers wird durch die Homogenität (Gleichförmigkeit) der als Ausgangsmaterial verwendeten merzerisierten CMC stark beeinflusst. Die für die merzerisierte CMC erforderlichen Bedingungen sind folgende: die Verteilung des Alkalihydroxids darin ist gleichmäßig, die merzerisierte CMC enthält eine ausreichende und minimale Menge eines Alkalihydroxids für die Umsetzung mit einem Verätherungsmittel und eine minimale Menge Wasser, damit die Homogenität (Gleichförmigkeit) der merzerisierten CMC nicht beeinträchtigt wird, um nachteilige Phänomene, wie z.B. das Auftreten einer Nebenreaktion, zu vermeiden.

Zur Herstellung einer merzerisierten CMC, die den obengenannten Bedingungen genügt, ist es, wie angenommen wird, bevorzugt, die CMC in eine hochkonzentrierte wäßrige Lösung eines Alkalihydroxids bei einer erhöhten Temperatur innerhalb eines kurzen Zeitraumes einzutauchen. In der Praxis ist es jedoch schwierig, nach dem Merzerisierungsverfahren eine gleichmäßig merzerisierte CMC herzustellen oder das Merzerisierungsverfahren durchzuführen wegen der Beschränkungen, die ihre Ursache in den physikalischen Eigenschaften der als Ausgangsmaterial verwendeten CMC haben. Aus diesem Grunde wird in der Praxis daher ein Merzerisierungsverfahren angewendet, bei dem die CMC bei einer niedrigen Temperatur für einen langen Zeitraum in eine niedrig-konzentrierte wäßrige Lösung eines Alkalihydroxids eingetaucht und das dabei erhaltene Produkt anschließend ausgepreßt bzw. ausgequetscht wird. Dieses Verfahren wird nachstehend als "Eintauch- und Auspreßverfahren" bezeichnet. Zur Durchführung des Eintauch- und Auspreßverfahrens ist jedoch eine lange Produktionszeit erforderlich und es macht viel Arbeit. Es ist schwierig, die Konzentrationen an Alkalihydroxid und Wasser in der erhaltenen merzerisierten CMC zu kontrollieren bzw. zu steuern. Die nach diesem Verfahren hergestellte merzerisierte CMC sollte darüber hinaus gemahlen werden, bevor sie einer Verätherung unterworfen wird. Das Eintauch- und Auspreßverfahren bringt daher verschiedene Probleme in bezug auf den Produktionswirkungsgrad und die Verfahrenskontrolle mit sich.

Außerdem ist dann, wenn eine niedrigviskose merzerisierte CMC, d.h. eine merzerisierte CMC mit einem niedrigen Molekulargewicht, unter Anwendung des Eintauch- und Auspreßverfahrens hergestellt wird, in Alt rung für einen sehr langen Zeitraum oder unter drastischen Reaktionsbedingungen erforderlich, um die Hauptkett der

CMC zu spalten. Es besteht jedoch die Gefahr, daß die CMC sich in unerwünschter Weise verfärbt, da sie während der Alterung der starken Wirkung eines Alkalihydroxids ausgesetzt ist. Da die Spaltung der Hauptkette der CMC in einem heterogenen System erfolgt, entstehen darüber hinaus große Mengen an Komponenten mit einer extrem kurzen Kettenlänge. Wenn ein gemischter Celluloseäther hergestellt wird unter Verwendung einer merzerisierten CMC, die solche Komponenten enthält, als Ausgangsmaterial, sollte eine entsprechend den Komponenten verätherte CMC aus dem resultierenden gemischten Celluloseäther durch Reinigung entfernt werden, was zu einer niedrigen Ausbeute an dem gewünschten gemischten Celluloseäther und zu einem unvermeidlichen Anstieg der Kosten sowie zu einem Anstieg des chemischen Sauerstoffbedarfs des aus dieser Stufe abgelassenen Abwassers führt.

Es ist bekannt, daß die Autoxidation von Alkalicellulose allgemein durch ein Übergangselement, wie z.B. Kobalt, Mangan oder Eisen, beschleunigt wird. Bei der Merzerisierung von CMC zur Herstellung einer niedrigviskosen merzerisierten CMC ist es möglich, die Alterungszeit durch Zugabe eines solchen Übergangselements etwas zu verkürzen. Der katalytische Effekt des Übergangselements ist jedoch nicht so groß. Ein gemischter Celluloseäther, der unter Verwendung einer auf diese Weise erhaltenen merzerisierten CMC hergestellt worden ist, ist unvermeidlich durch das Übergangselement verunreinigt. Daher ist die Alterung unter Verwendung des Übergangselements unerwünscht für die Herstellung eines gemischten Celluloseäthers, der für Zwecke verwendet wird, bei denen die Verunreinigung durch das Übergangselement vermieden werden sollte.

Der derzeitige Stand der Technik bezüglich des obengenannten letztere

Verfahrens zur Herstellung eines niedrigviskosen Celluloseäthers, insbesondere einer niedrigviskosen Carboxymethyläthylcellulose, bei dem ein vorher hergestellter Celluloseäther einer Depolymerisation unterworfen wird, ist folgender: es wurden bereits viele Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen Celluloseäthern vorgeschlagen, im allgemeinen wird jedoch ein Depolymerisationsverfahren angewendet, bei dem die Hauptkette des Celluloseäthers durch Oxidation oder durch eine Säure gespalten wird.

Das Depolymerisationsverfahren, bei dem eine Säure verwendet wird, hat den Nachteil, daß umständliche (störanfällige) Verfahrensschritte erforderlich sind und ein Neutralisationsmittel zur Entfernung der als Katalysator verwendeten Säure nach Beendigung der Reaktion verwendet werden muß und daß ein säurebeständiges Reaktionsgefäß verwendet werden muß. Wenn ein Celluloseäther als Beschichtungsmittel verwendet wird, ist die Anwesenheit einer geringen Menge einer Säure oder eines anorganischen Salzes unerwünscht, da die Säure oder das anorganische Salz den Celluloseäther unlöslich macht und eine Verfärbung des Celluloseäthers hervorruft, beides schwerwiegende Mängel bei der Verwendung als Beschichtungsmittel. Es ist jedoch bekannt, daß unter den gängigen Säuren die Schwefelsäure leicht an Cellulosen gebunden wird und daß die Entfernung der gebundenen Schwefelsäure schwierig ist. Aus diesem Grunde wird als Depolymerisationsverfahren, das unter Verwendung einer Säure durchgeführt wird, in der Regel ein Verfahren angewendet, bei dem ein getrockneter pulverförmiger Celluloseäther mit einem Halogenwasserstoffgas, wie z.B. Chlorwasserstoffgas, unter Anwendung eines Wirbelbettverfahrens umgesetzt wird, oder es wird ein Verfahren angewendet, bei dem ein pulverförmiger Celluloseäther in Form einer Aufschlämmung in einem inerten organischen

Lösungsmittel mit einem Halogenwasserstoffgas in einer Mischvorrichtung, wie z.B. einem Rotationsmischer, umgesetzt wird. Was das Depolymerisationsverfahren in der Aufschlammung anbetrifft, so ist bekannt, daß das verwendete organische Lösungsmittel gegenüber dem Ausgangs-Celluloseäther inert und im wesentlichen wasserfrei sein sollte und daß die Anwesenheit von Wasser oder Alkohol unerwünscht ist, wenn es erwünscht ist, daß nach der Depolymerisation der anfängliche Substitutionsgrad in dem Celluloseäther aufrechterhalten wird. Aber auch bei dem Depolymerisationsverfahren, bei dem eine solche flüchtige Säure verwendet wird, ist ein Neutralisationsmittel erforderlich zur Entfernung von Spuren Mengen der Säure. Außerdem hat das Depolymerisationsverfahren den schwerwiegenden Mangel, daß es schwierig ist, einen niedrigviskosen Celluloseäther mit einer hohen Qualität herzustellen. Das heißt, der nach diesem Verfahren hergestellte niedrigviskose Celluloseäther ist gelb bis braun verfärbt. Der Polymerisationsgrad ist ungleichmäßig als Folge der Depolymerisation in dem im wesentlichen heterogenen System. Außerdem ist es schwierig, Verunreinigungen aus dem dabei erhaltenen Celluloseäther zu entfernen.

Bei dem Depolymerisationsverfahren, das unter Anwendung einer Oxidationsreaktion durchgeführt wird, wird die Oxidation durchgeführt unter Verwendung von Luft oder eines Peroxids. Die Oxidation mittels Luft hat den Nachteil, daß die Depolymerisationsgeschwindigkeit bzw. -rate gering ist und daher wird allgemein die Oxidation mit einem Peroxid angewendet. Bei der Oxidation mit einem Peroxid ist es schwierig, das in dem Endprodukt verbleibende Peroxid zu entfernen und es treten Nebenreaktionen auf, wodurch der Substitutionsgrad in dem Endprodukt verringert wird. Um diese Mängel

zu beseitigen, wurde bereits ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem ein hochviskoser Celluloseäther mit einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung gemischt und die Mischung bei 100 bis 250°C getrocknet wird, bis das Wasserstoffperoxid vollständig oder nahezu vollständig verbraucht worden ist (vgl. die japanische Patentpublikation 678/1970). Die Trocknung bei einer erhöhten Temperatur von 100 bis 250°C führt jedoch zu einer unerwünschten Wärmeverschlechterung (Wärmeabbau), die (der) eine Verfärbung und Insolubilisierung des Endproduktes mit sich bringt. Zur Herstellung eines Äthers für Verwendungszwecke, bei denen eine solche Verfärbung und Insolubilisierung unerwünscht sind, ist daher eine Reinigung des Endproduktes erforderlich, durch welche das Endprodukt gebleicht wird und unlösliche Materialien entfernt werden.

Ein solches Reinigungsverfahren ist in bezug auf hochviskose Celluloseäther bekannt. Das heißt, in der US-Patentschrift 3 549 617 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem ein hochviskoser Celluloseäther in einer Sulfitionen enthaltenden wäßrigen Lösung eines niederen Alkohols aufgeschlämmt und gerührt wird. Das in dieser US-Patentschrift beschriebene Reinigungsverfahren ist wirksam für einen hochviskosen Celluloseäther, der in der wäßrigen Lösung eines niederen Alkohols unlöslich ist, es ist jedoch unwirksam für einen niedrigviskosen Celluloseäther, beispielsweise einen solchen, der durch Depolymerisation unter Verwendung von Chlorwasserstoff hergestellt worden ist, da der niedrigviskose Celluloseäther durch das Wasser in der wäßrigen Lösung geliert oder in der wäßrigen Lösung gelöst wird.

Wie oben angegeben, bringen die konventionellen Depolymerisations- und Reinigungsverfahren für Celluloseäther verschiedene Probleme

mit sich. Deshalb treten dann, wenn die konventionellen Verfahren auf die Depolymerisation und Reinigung von Carboxymethyläthylcellulose, bei der es sich um einen der Celluloseäther handelt, angewendet werden, die gleichen Probleme auf.

Es ist bekannt, daß Carboxymethyläthylcellulose geeignet ist als Beschichtungsmittel (Überzugsmittel) für enterische Medikamente (vgl. die US-Patentschriften 3 789 117 und 3 896 108). Die als Beschichtungsmittel (Überzugsmittel) für enterische Medikamente verwendete Carboxymethyläthylcellulose muß jedoch eine Lösung mit einer Viskosität ergeben, die für ihre Beschichtungseigenschaften und ihre Löslichkeit in dem Intestinalsaft vom Standpunkt der praktischen Verwendung aus betrachtet geeignet ist, und sie muß vom Standpunkt des kommerziellen Wertes aus betrachtet einen überlegenen Weißgrad in Form des Feststoffes und eine überlegene Transparenz in Form einer Lösung aufweisen. Man ist daher sehr bestrebt, eine Carboxymethyläthylcellulose herzustellen, die diesen Anforderungen genügt.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines qualitativ hochwertigen Celluloseäthers anzugeben, bei dem die Reaktionsverfahrensschritte einfach sind und die obengenannten Probleme, die auf die heterogene Reaktion bei der Verätherung zurückzuführen sind, nicht auftreten.

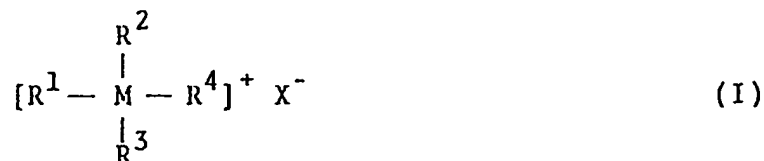
Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung einer niedrigviskosen Carboxymethyläthylcellulose zu entwickeln, bei dem CMC merzerisiert wird unter Bildung von CMC mit einem niedrigen Molekulargewicht und die merzerisierte CMC einer Verätherung unterworfen wird unter Bildung einer merzerisierten



CMC mit einem niedrigen Molekulargewicht, die eine gleichmäßige (einheitliche) Verteilung eines Alkalihydroxids aufweist, nicht verfärbt ist und nicht durch Verunreinigungen kontaminiert ist, in einer hohen Ausbeute ohne Durchführung einer Alterungsstufe über einen langen Zeitraum hinweg, und bei dem die erhaltene merzerisierte CMC veräthert wird, ohne daß die Probleme auftreten, die auf die heterogene Reaktion zurückzuführen sind.

Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung einer niedrigviskosen Carboxymethyläthylcellulose durch Depolymerisieren einer vorher gebildeten Carboxymethyläthylcellulose anzugeben, bei dem direkt eine qualitativ hochwertige niedrigviskose Carboxymethyläthylcellulose erhalten wird, die eine geeignete niedrige Viskosität, einen erhöhten Weißgrad und eine verbesserte Transparenz aufweist, ohne daß der Grad der Depolymerisierung ungleichmäßig ist und ohne daß eine Wärmebeeinträchtigung (Wärmeabbau) auftritt und ohne daß irgendeine zusätzliche Reinigung erforderlich ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Celluloseäthers, das dadurch gekennzeichnet ist, daß unbehandelte oder mit einer wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids behandelte Cellulosen umgesetzt werden mit einem Verätherungsmittel in Gegenwart einer wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids, eines organischen Lösungsmittels, das mit Wasser im wesentlichen nicht mischbar ist und das Verätherungsmittel lösen kann, und eines quaternären Salzes der allgemeinen Formel



worin M ein Stickstoff- oder Phosphoratom,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander eine organische Gruppe und  $X^-$  ein Anion bedeuten.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Verätherung gleichmäßig (gleichförmig) durchgeführt unter Bildung eines qualitativ hochwertigen Celluloseäthers, in dem die Substituenten gleichmäßig verteilt sind. Die Erfindung umfaßt zwei Verfahren zur Herstellung einer niedrigviskosen Carboxymethyläthylcellulose: ein Verfahren, bei dem die Carboxymethylcellulose in Gegenwart von Wasserstoffperoxid merzerisiert wird unter Bildung einer merzerisierten Carboxymethylcellulose mit einem niedrigen Molekulargewicht, die nach dem obigen Verfahren veräthert wird; sowie ein Verfahren, bei dem die nach dem obigen Verfahren hergestellte Carboxymethyläthylcellulose in Gegenwart von Wasserstoffperoxid depolymerisiert wird. Die erhaltene niedrigviskose Carboxymethyläthylcellulose hat eine gleichmäßige (einheitliche) Qualität und ergibt einen vollständig durchgehenden (zusammenhängenden) Überzugsfilm.

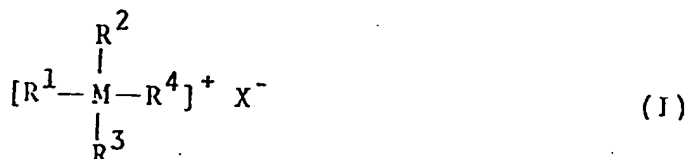
Weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung in Verbindung mit den beiliegenden Zeichnungen hervor. Dabei zeigen:

Fig. 1 und 2 Elektronenmikrophotographien der Überzugsfilme von zwei Arten von Carboxymethyläthylcellulose, hergestellt nach Beispiel 5 bzw. nach Vergleichsbeispiel 3;

Fig. 3 ein Diagramm, welches die Beziehung zwischen der für die Merzerisierung oder Alterung von CMC erforderlichen Zeit und der Viskosität erläutert, wobei das Zeichen o für die in Beispiel 15

erhaltenen Ergebnisse und das Zeichen • für die in Vergleichsbeispiel 4 erhaltenen Ergebnisse stehen.

Es wurde gefunden, daß die obengenannten Ziele, insbesondere das obengenannte Hauptziel (erste Ziel), erreicht werden können durch ein Verfahren zur Herstellung eines Celluloseäthers, das dadurch gekennzeichnet ist, daß unbehandelte oder mit einer wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids behandelte Cellulosen umgesetzt werden mit einem Verätherungsmittel in Gegenwart einer wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids, eines organischen Lösungsmittels, das mit dem Wasser im wesentlichen nicht mischbar ist und das Verätherungsmittel lösen kann, und eines quaternären Salzes der allgemeinen Formel



worin M ein Stickstoff- oder Phosphoratom,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander eine organische Gruppe und  $\text{X}^-$  ein Anion bedeuten.

Die Erfindung ist dadurch charakterisiert, daß ein quaternäres Salz der oben angegebenen allgemeinen Formel (I) als Phasenübertragungskatalysator beim Veräthern der Cellulosen verwendet wird. Erfindungsgemäß wird das Reaktionssystem bei der Verätherung von Cellulosen, das im wesentlichen heterogen ist, durch Verwendung des Phasenübertragungskatalysators homogener gemacht als bei dem Reaktionssystem des konventionellen Verfahrens. Das heißt, der Phasenübertragungskatalysator macht einen Reaktanten einer Phase in einer anderen Phase löslich, wodurch das Reaktionssystem in die Nähe eines homogenen Systems gebracht wird. Als Folge davon

kann leicht ein qualitativ hochwertiger Celluloseäther erhalten werden, in dem die Verteilung der durch die Verätherung eingeführten Substituenten gleichmäßiger (einheitlicher) ist. Außerdem wird durch die vorliegende Erfindung das Problem des konventionellen Verfahrens, daß die Reproduzierbarkeit der Verätherungsreaktion schlecht ist, gelöst. Als Alkalihydroxid, das in der Verätherungsreaktion verwendet wird, genügt eine wäßrige Lösung eines Alkalihydroxids mit einer Konzentration von weniger als 50 Gew.-%, die technisch verfügbar ist, und die Verätherungsreaktion erfolgt nur durch Zugabe der wäßrigen Lösung des Alkalihydroxids zu dem Reaktionssystem in einer Anfangsstufe der Verätherungsreaktion. Es ist nicht erforderlich, wie bei dem konventionellen Verfahren während der Verätherungsreaktion ein festes Alkalihydroxid dem Reaktionssystem zuzusetzen. Die vorliegende Erfindung ist daher vom Standpunkt des Reaktionsverfahrens und der Verfahrenskontrolle aus betrachtet extrem vorteilhaft. Darüber hinaus ist es erfindungsgemäß möglich, die verwendete Menge an Verätherungsmittel und die Reaktionszeit herabzusetzen, da das Reaktionssystem homogener ist, wodurch ein qualitativ hochwertiger Celluloseäther billiger hergestellt werden kann.

Wenn ein wasserlöslicher Celluloseäther, wie z.B. CMC, mit einem Verätherungsmittel, wie z.B. einem Alkylhalogenid, nach dem konventionellen Verfahren weiter umgesetzt wird, tritt häufig das unerwünschte Phänomen auf, daß die Reaktionsmischung während der Verätherungsreaktion fest wird, so daß eine lokale Überhitzung der Reaktionsmischung als Folge der Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit auftritt, was zu einer unerwünschten Verfärbung des resultierenden Celluloseäthers führt. Dieses Problem kann jedoch erfindungsgemäß vermieden werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist

daher extrem vorteilhaft für die Herstellung eines Celluloseäthers, der als Überzugsmittel (Beschichtungsmittel) verwendet wird, bei dem eine Färbung (Verfärbung) des Celluloseäthers ein schwerwiegender Mangel ist.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in der Regel Cellulosen zuerst mit einer wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids behandelt. Die wäßrige Lösung eines Alkalihydroxids wird vorzugsweise in einer solchen Menge verwendet, daß die Mengen an Alkalihydroxid und Wasser, die in den resultierenden behandelten Cellulosen enthalten sind, das 1- bis 4-fache Mole bzw. das 1- bis 10-fache Mole pro Mol Hydroxylgruppen, die in den als Ausgangsmaterial verwendeten Cellulosen enthalten sind, beträgt. In diesem Falle können die Cellulosen in einem Überschuß einer wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids eingetaucht und merzerisiert werden und danach wird die überschüssige wäßrige Lösung auf eine geeignete Weise, beispielsweise durch Auspressen, entfernt, so daß die Konzentrationen an Alkalihydroxid und Wasser, die in den behandelten Cellulosen enthalten sind, die oben angegebenen Werte annehmen. Alternativ kann eine wäßrige Lösung eines Alkalihydroxids, die so hergestellt worden ist, daß die Konzentrationen an Alkalihydroxid und Wasser, die in den resultierenden behandelten Cellulosen enthalten sind, die oben angegebenen Werte annehmen, zu Beginn den Cellulosen zugegeben werden unter Weglassung der Merzerisierung. Im Bedarfsfalle kann der Reaktionsmischung ein festes Alkalihydroxid zugesetzt werden, um die Konzentration an Alkalihydroxid einzustellen. Die Cellulosen werden in der Regel einer Merzerisierung in einer wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids unterworfen zur Herstellung von Alkalicellulosen. Die Merzerisierung kann auf konventionelle Weise durchgeführt werden.

Die bevorzugte Konzentration der verwendeten wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids beträgt nicht weniger als 40 Gew.-% und weniger als 50 Gew.-%. Im Falle der Verätherung von CMC unter Anwendung des konventionellen Verfahrens ist es erforderlich, die CMC als Ausgangsmaterial mit einer wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids mit einer Konzentration von nicht weniger als 50 Gew.-% zu behandeln. Erfindungsgemäß wird jedoch die Verätherung in vorteilhafter Weise auch dann durchgeführt, wenn eine CMC verwendet wird, die mit einer niedrig-konzentrierten wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids behandelt worden ist, in der die Konzentration an Alkalihydroxid weniger als 50 Gew.-% und nicht weniger als 40 Gew.-% beträgt.

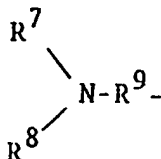
Die erfindungsgemäß als Ausgangsmaterial verwendeten Cellulosen werden dargestellt durch die allgemeine Formel



worin Gul das Grundgerüst der Anhydroglukoseeinheit mit der chemischen Formel  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$  und  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine organische Gruppe bedeuten. Für den Fall, daß  $\text{R}^5$  oder  $\text{R}^6$  eine organische Gruppe darstellt, bedeutet die allgemeine Formel (II) nicht, daß der Substitutionsgrad (nachfolgend abgekürzt als "DS" bezeichnet) von  $\text{R}^5$  oder  $\text{R}^6$  1 ist. Der DS von  $\text{R}^5$  oder  $\text{R}^6$  liegt innerhalb des Bereiches von mehr als 0 bis 1 oder mehr.

Beispiel für die durch  $\text{R}^5$  oder  $\text{R}^6$  repräsentierte organische Gruppe sind Alkylgruppen, vorzugsweise niedere Alkylgruppen mit 1 bis 4

Kohlenstoffatomen, wie Methyl und Äthyl; Carboxyalkylgruppen, vorzugsweise Carboxyalkylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Carboxymethyl und Carboxyäthyl; Hydroxyalkylgruppen, vorzugsweise Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Hydroxymethyl, Hydroxyäthyl und Hydroxypropyl; Aminoalkylgruppen, vorzugsweise (Dialkylamino)alkylgruppen der allgemeinen Formel



worin  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $R^9$  eine Alkylengruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellen, wie z.B. (Diäthylamino)äthyl, und Aralkylgruppen, vorzugsweise Aralkylgruppen mit 7 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Benzyl.

Typische Beispiele für die Cellulosen sind unsubstituierte Cellulosen, wie Holzpulpe, Linterpulpe, geschnittenes Rayon (Rayonstücke) und regeneriert Cellulosen sowie teilweise verätherte Cellulosen, wie z.B. Alkylcellulosen, wie Methylcellulose und Äthylcellulose, Carboxyalkylcellulosen, wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen, wie Hydroxyäthylcellulose und Hydroxypropylcellulose, Aminoalkylcellulosen, wie (Diäthylamino)äthylcellulose, Aralkylcellulosen, wie Benzylcellulose, und gemischte Celluloseäther, wie Hydroxypropylmethylcellulose.

Die mit einer wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids auf die obige Weise behandelten Cellulosen werden dann veräthert. Die Verätherung wird vorzugsweise durchgeführt durch Erhitzen der behandelten Cellulosen, in denen Alkalihydroxid und Wasser in den obengenannten

Konzentration enthalten sind, und eines Verätherungsmittels in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, das mit Wasser im wesentlichen nicht mischbar ist und das Verätherungsmittel lösen kann, und eines quaternären Salzes mit der oben angegebenen allgemeinen Formel (I) unter Rühren bei einer Temperatur von 50 bis 150°C für einen Zeitraum von 2 bis 25 Stunden.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Cellulosen direkt der Verätherung unterworfen werden, ohne daß eine Behandlung mit einer wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids erforderlich ist. In diesem Falle liegt eine wäßrige Lösung eines Alkalihydroxids in dem Reaktionssystem für die Verätherung vor, so daß die Molmengen an Alkalihydroxid und Wasser vorzugsweise das 1- bis 4-fache bzw. das 1- bis 10-fache der Molmenge an in den verwendeten Cellulosen enthaltenen Hydroxylgruppen beträgt.

Erfindungsgemäß wird das quaternäre Salz der Formel (I), wie weiter oben angegeben, als Phasenübertragungskatalysator verwendet und als Menge des quaternären Salzes ist eine katalytische Menge ausreichend. Es ist bekannt, daß beim Veräthern von Cellulosen mit Dialkylsulfat die Verätherung in einer wäßrigen Lösung eines quaternären Ammoniumsalzes durchgeführt wird. Bei dem Stand der Technik wird jedoch das quaternäre Ammoniumsalz anstelle eines Alkalihydroxids verwendet und es gibt keinen Stand der Technik, aus dem hervorgeht, daß bei der Verätherung von Cellulosen das quaternäre Salz als Phasenübertragungskatalysator verwendet wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet vorteilhaft, verglichen mit dem Stand der Technik, bei dem die wäßrige Lösung eines quaternären Ammoniumsalzes verwendet wird, da erfindungsgemäß das quaternäre Salz in einer



katalytischen Menge verwendet wird.

Das erfindungsgemäß als Phasenübertragungskatalysator verwendete quaternäre Salz ist ein quaternäres Ammoniumsalz oder ein quaternäres Phosphoniumsalz der allgemeinen Formel (I).

Beispiele für die durch  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  in der allgemeinen Formel (I) repräsentierte organische Gruppe sind Alkylgruppen, vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl und Propyl, und Aralkylgruppen, vorzugsweise Aralkylgruppen mit 7 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Benzyl.

Beispiele für das durch  $X^-$  repräsentierte Anion sind Halogenionen, vorzugsweise Chlor- und Bromionen. Im Falle der Verwendung von Verätherungsmitteln, die bei der Reaktion ein Halogenion freisetzen, wie z.B. Alkylhalogenide, kann das Anion ein Hydroxidion oder ein Sulfation sein, da ein solches Ion gegen das Halogenion ausgetauscht wird.

Typische Beispiele für quaternäre Salze sind Tetramethylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumbromid, Äthyltrimethylammoniumchlorid, Benzyltriäthylammoniumchlorid und Tetraäthylphosphoniumchlorid. Die verwendete Menge des quaternären Salzes ist eine katalytische Menge. Vorzugsweise wird das quaternäre Salz in einer Menge von 0,1 bis 20 Mol-%, insbesondere von 1 bis 10 Mol-%, bezogen auf die in den als Ausgangsmaterial verwendeten Cellulosen enthaltenen Hydroxylgruppen, verwendet.

Erfindungsgemäß kann das quaternäre Salz in situ in dem Reaktionssystem hergestellt werden. In diesem Falle wird dem Reaktionssystem zu

Beginn eine Verbindung zugefügt, die mit einem Überschuß des Verätherungsmittels reagieren kann unter Bildung eines quaternären Salzes der allgemeinen Formel (I). Zu solchen Verbindungen gehören Stickstoffverbindungen, wie Ammoniak, und primäre, sekundäre oder tertiäre Amine und Phosphine, die durch die allgemeine Formel dargestellt werden:



worin  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine organische Gruppe bedeuten und M die oben angegebenen Bedeutungen hat.

Beispiele für die durch  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  oder  $\text{R}^{12}$  repräsentierte organische Gruppe sind die gleichen wie diejenigen, die durch  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  oder  $\text{R}^4$  in der allgemeinen Formel (I) repräsentiert werden. Bevorzugte Beispiele für die organischen Gruppen sind Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Benzyl. Typische Beispiele für die Amine sind Trimethylamin, Triäthylamin, Benzylamin und Dibenzylamin. Typische Beispiele für die Phosphine sind Triäthylphosphin und Tributylphosphin.

Beispiele für das erfindungsgemäß verwendete Verätherungsmittel sind Alkylhalogenide und Aralkylhalogenide. Bevorzugte Beispiele für die Alkylhalogenide sind Alkylchloride mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Alkylbromide mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylchlorid, Äthylchlorid, Äthylbromid und Propylbromid. Bevorzugte Beispiele für die Aralkylhalogenide sind Aralkylchloride mit 7 bis 8 Kohlenstoffatomen und Aralkylbromide mit 7 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Benzylchlorid, Benzylbromid und Phenäthylchlorid. Das Verätherungs-

mittel wird vorzugsweise in einer Molmenge verwendet, die nicht weniger als das 1,2-fache der Molmenge der in den als Ausgangsmaterial verwendeten Cellulosen enthaltenen Hydroxylgruppen beträgt.

Bei dem erfindungsgemäß verwendeten Reaktionslösungsmittel handelt es sich um ein organisches Lösungsmittel, das mit Wasser im wesentlichen nicht mischbar ist und das Verätherungsmittel lösen kann und bei der Reaktion stabil ist. Geeignete Beispiele für das organische Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol und Mesitylen, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und Trichloräthan. Das organische Lösungsmittel wird vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 6 Gew.-Teilen auf 1 Gew.-Teil der als Ausgangsmaterial verwendeten Cellulosen verwendet. Erfindungsgemäß kann das Verätherungsmittel in großem Überschuß verwendet werden, wobei es als Reaktionslösungsmittel dient.

Die bei der Verätherungsreaktion erhaltene Reaktionsmischung wird auf konventionelle Weise behandelt, wobei man als Endprodukt einen Celluloseäther erhält. Einer der Celluloseäther, die bei der praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhalten werden, ist Carboxymethyläthylcellulose, die durch Umsetzung von CMC mit einem Äthylhalogenid erhalten wird. Carboxymethyläthylcellulose mit einem DS der Äthylgruppe von 1 bis 2,4 und einem DS der Carboxymethylgruppe von 0,3 bis 1,2 ist geeignet als Schutzüberzugsmittel für enterische Medikamente, wie in der US-Patentschrift 3 789 117 angegeben. Wenn die spezifische Carboxymethyläthylcellulose nach dem konventionellen Verfahren hergestellt wird, treten verschiedene Probleme auf, beispielsweise eine schlechte Reproduzierbarkeit der Reaktion und eine schlechte Qualität des resultierenden Produktes,

d.h. eine schlechte Löslichkeit in Lösungsmitteln für die Beschichtung (das Überziehen) und Schwierigkeiten bei der Bildung eines kontinuierlichen (durchgehenden) Überzugsfilms, wobei diese Mängel aus der Tatsache resultieren, daß das Reaktionssystem in dem konventionellen Verfahren ein im wesentlichen heterogenes Reaktionssystem ist. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Carboxymethyläthylcellulose weist jedoch eine ausgezeichnete Löslichkeit gegenüber üblichen Beschichtungslösungsmitteln (Überzugslösungsmitteln), wie z.B. gemischten Lösungsmitteln aus Toluol und Äthanol, Dichlormethan und Methanol und Äthylenglykolmonoäthyläther und Aceton, auf und bildet einen zähen und perfekten kontinuierlichen (durchgehenden) Überzugsfilm.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung einer merzerisierten CMC mit einem niedrigen Molekulargewicht, die dann mit einem Äthylierungsmittel nach dem vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verätherungsverfahren veräthert wird unter Bildung einer niedrigviskosen Carboxymethyläthylcellulose einer hohen Qualität. Dieses Verfahren ist charakterisiert durch die Auflösung einer CMC in einer 30 bis 70 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids und das Durchkneten der dabei erhaltenen Lösung in Gegenwart von Wasserstoffperoxid bei einer Temperatur von 10 bis 60°C unter Bildung einer merzerisierten CMC in Form eines weichen Pulvers oder in Form von Körnchen (Granulat) (nachfolgend der Einfachheit halber als "Pulver" bezeichnet). Die Teilchengröße des Pulvers liegt vorzugsweise innerhalb des Bereiches von 0,1 bis 10 mm.

Als CMC, die als Ausgangsmaterial verwendet wird, können im Handel erhältliche CMC und eine CMC, die nach irgendeinem konventionellen

Verfahren hergestellt worden ist, verwendet werden. Zweckmäßig wird eine CMC mit einem DS der Carboxymethylgruppe von nicht weniger als 0,05, vorzugsweise von nicht weniger als 0,2, verwendet, da diese eine gute Löslichkeit in einer 30 bis 70 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids aufweist.

Die CMC wird in einer 30 bis 70 gew.-%igen, vorzugsweise in einer 30 bis 60 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids gelöst. Die wäßrige Lösung des Alkalihydroxids wird vorzugsweise in einer solchen Menge verwendet, daß die Molmengen an Alkalihydroxid und Wasser, die in der resultierenden merzerisierten CMC enthalten sind, das 1- bis 4-fache bzw. das 1- bis 10-fache der Molmenge der in der als Ausgangsmaterial verwendeten CMC enthaltenen Hydroxylgruppen beträgt. Als Alkalihydroxid können verschiedene Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, verwendet werden. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet wird insbesondere Natriumhydroxid bevorzugt verwendet.

Wasserstoffperoxid wird der Lösung der CMC zugesetzt und die dabei erhaltene Mischung wird dann bei einer Temperatur von 10 bis 60°C, vorzugsweise von 30 bis 50°C, durchgeknetet. Wenn die Temperatur unterhalb 10°C liegt, neigt das Alkalihydroxid dazu, fest zu werden und die Dauer des Durchknetens ist länger. Wenn die Temperatur oberhalb 60°C liegt, ist es schwierig, eine merzerisierte CMC in Form eines weichen Pulvers zu erhalten und es besteht die Neigung, daß eine merzerisierte CMC in Form einer harten Masse gebildet wird. Zur Herstellung einer merzerisierten CMC mit einer gleichmäßigen Verteilung von Alkalihydroxid in Form eines weichen Pulvers, innerhalb einer kurzen Durchknetungszeit werden insbesondere eine 30 bis 60 g w.-%ige wäßrige Natriumhydroxidlösung und eine

Durchknetungstemperatur von 30 bis 50°C angewendet. Wasserstoffperoxid wird als Beschleunigungsmittel für die Depolymerisation in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der als Ausgangsmaterial verwendeten CMC, verwendet. Die Menge des Wasserstoffperoxids variiert innerhalb des obengenannten Bereiches in Abhängigkeit von der gewünschten Viskosität der resultierenden merzerisierten CMC. Wasserstoffperoxid wird vorzugsweise in Form einer 30 bis 35 gew.-%igen wäßrigen Lösung verwendet. Das Durchkneten wird vorzugsweise unter Verwendung einer Knetvorrichtung, wie z.B. einer Chargen- oder kontinuierlichen Knetvorrichtung vom Mahl-Typ durchgeführt zur Herstellung einer merzerisierten CMC in Form eines weichen Pulvers, die als Ausgangsmaterial für die nächste Verätherungsstufe ohne irgendeine Mahlstufe verwendet wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Merzerisierungsverfahren kann beispielsweise eine merzerisierte CMC, die eine 1 gew.-%ige wäßrige Lösung mit einer Viskosität von nicht mehr als 20 cP, insbesondere von nicht mehr als 10 cP, ergibt, leicht erhalten werden aus einer Ausgangs-CMC, die eine 1 gew.-%ige wäßrige Lösung einer Viskosität von etwa 100 cP ergibt.

Das erfindungsgemäße Merzerisierungsverfahren hat gegenüber einem konventionellen Alterungsverfahren, bei dem eine CMC zuerst merzerisiert und dann ohne Verwendung von Wasserstoffperoxid gealtert wird, die folgenden Vorteile:

bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Reaktionszeit um ein bis mehrere Zehntel kürzer als die Gesamtzeit der Merzerisierung und der Alterung in dem Alterungsverfahren;  
die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte merzerisierte

CMC liegt in Form eines Pulvers mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 10 mm vor, während die nach dem Alterungsverfahren hergestellte merzerisierte und gealterte CMC in Form einer Masse vorliegt und eine zusätzliche Mahlstufe zur Herstellung eines Pulvers erforderlich ist;

bei dem Alterungsverfahren ist die Ausbeute an CMC mit dem gewünschten Molekulargewicht um  $4/5$  bis  $3/5$  niedriger als bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, da die Depolymerisation ungleichmäßig (uneinheitlich) ist.

Die nach dem erfindungsgemäßen Merzerisierungsverfahren hergestellte merzerisierte CMC mit einem niedrigen Molekulargewicht wird unter Anwendung des vorstehend beschriebenen Verätherungsverfahrens mit einem Äthylierungsmittel veräthert unter Bildung einer niedrigviskosen Carboxymethyläthylcellulose. In diesem Falle läuft die Verätherung glatter und gleichmäßiger (einheitlicher) ohne Bildung irgendeiner Masse und ohne das Auftreten irgendeiner lokalen Überhitzung ab, so daß eine Carboxymethyläthylcellulose erhalten wird, in der die Verteilung der Äthylgruppe gleichmäßig (einheitlich) ist und die keine Färbung (Verfärbung) aufweist.

Die Charakteristika des erfindungsgemäßen Merzerisierungsverfahrens sind folgende:

- 1.) Die Reaktionsstufen, bestehend aus dem Eintauchen, dem Auspressen, dem Altern und Mahlen in dem konventionellen Verfahren können unter Anwendung einer Stufe innerhalb eines kürzeren Zeitraumes durchgeführt werden;
- 2.) eine wäßrige Lösung eines Alkalihydroxids wird nur zu Beginn dem Reaktionssystem zugesetzt und in der Ausprüstung zur Einstellung der Konzentrationen an Alkalihydroxid und Wasser in der resultierenden

merzerisierten CMC ist nicht erforderlich. Deshalb ist die Verfahrenskontrolle sehr leicht im Vergleich zu dem konventionellen Merzerisierungsverfahren, das aus der Eintauch- und Auspreßstufe besteht;

- 3.) die resultierende merzerisierte CMC liegt in Form eines weichen Pulvers vor und weist eine gleichmäßige (einheitliche) Verteilung des Alkalihydroxids auf. Aus diesem Grunde schreitet bei der Verätherung der merzerisierten CMC die Verätherungsreaktion gleichmäßig (einheitlich) fort unter Bildung einer qualitativ hochwertigen Carboxymethyläthylcellulose, in der die Verteilung der Äthylgruppe gleichmäßig (einheitlich) ist und deren Lösung eine gute Transparenz und gute Filmbildungseigenschaften hat;
- 4.) da die Depolymerisation der CMC in einem im wesentlichen homogenen System durchgeführt wird, schreitet die Depolymerisation lokal nicht übermäßig stark fort, wodurch die Bildung einer CMC mit einer extrem kurzen Kette verhindert wird. Als Folge davon werden die Verluste beim Reinigen der aus der merzerisierten CMC hergestellten Carboxymethyläthylcellulose verringert;
- 5.) da das Wasserstoffperoxid, das als Beschleuniger für die Depolymerisation verwendet wird, auch eine Bleichwirkung hat, wird eine unerwünschte Verfärbung der merzerisierten CMC verhindert.

Wie oben angegeben, erhält man nach dem erfindungsgemäßen Merzerisierungsverfahren eine merzerisierte CMC mit einem niedrigen Molekulargewicht, in der die Verteilung des Alkalihydroxids gleichmäßig (einheitlich) ist, in Form eines weichen Pulvers nach einem einfachen Verfahren. Die dabei erhaltene merzerisierte CMC wird veräthert unter Bildung einer qualitativ hochwertigen niedrigviskosen Carboxymethyläthylcellulose. Das erfindungsgemäße Merzerisierungsverfahren ist daher wichtig für industrielle Zwecke.



Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer qualitativ hochwertigen niedrigviskosen Carboxymethyläthylcellulose, bei dem eine nach dem vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verätherungsverfahren hergestellte Carboxymethyläthylcellulose depolymerisiert wird. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß eine nach dem vorstehend beschriebenen Verätherungsverfahren hergestellte Carboxymethyläthylcellulose in einer wäßrigen Lösung eines niederen Alkohols mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen gelöst, die dabei erhaltene Lösung in Gegenwart von Wasserstoffperoxid auf eine Temperatur von 60°C bis zur Rückflußtemperatur erhitzt und die daraus resultierende niedrigviskose Carboxymethyläthylcellulose durch Entfernung des Alkohols ausgefällt wird.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Carboxymethyläthylcellulose in Wasser allein oder in einem niederen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen allein nicht leicht löslich ist, jedoch in einem gemischten Lösungsmittel aus beiden leicht löslich ist, wurde nun gefunden, daß dann, wenn die Lösung von Carboxymethyläthylcellulose, hergestellt durch gleichmäßiges (einheitliches) Auflösen derselben in dem gemischten Lösungsmittel, mit Wasserstoffperoxid erhitzt wird, die Depolymerisation der Carboxymethyläthylcellulose gleichmäßig fortschreitet und die Bleichbehandlung und die Reinigungsbehandlung gleichzeitig durchgeführt werden und der DS der Substituenten nicht verringert wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Depolymerisationsverfahren werden die Depolymerisation, die Bleichbehandlung und die Reinigungsbehandlung in einer Stufe durchgeführt und die Depolymerisation wird in einem homogenen System durchgeführt, so daß eine niedrigviskose Carboxymethyl-

äthylcellulos einer hohen Qualität auf wirtschaftliche Weise erhalten werden kann.

In dem erfindungsgemäßen Depolymerisationsverfahren wird zuerst eine hochviskose Carboxymethyläthylcellulose in einer wäßrigen Lösung eines niederen Alkohols mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen gelöst. Zur Herstellung eines Endproduktes mit einer gleichmäßigen (einheitlichen) Qualität wird als hochviskose Carboxymethyläthylcellulose am zweckmäßigsten (besonders bevorzugt) eine nach dem vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verätherungsverfahren hergestellte Carboxymethyläthylcellulose verwendet, es kann aber auch irgendeine Carboxymethyläthylcellulose verwendet werden, die nach irgendeinem anderen Verfahren hergestellt worden ist, sofern sie in der wäßrigen Lösung eines niederen Alkohols mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen gelöst ist. Beispiele für niedere Alkohole sind Methanol, Äthanol und Isopropylalkohol. Das Verhältnis von niederem Alkohol zu Wasser in dem Reaktionssystem unterliegt keinen speziellen Beschränkungen, soweit die als Ausgangsmaterial verwendete hochviskose Carboxymethyläthylcellulose gleichmäßig (einheitlich) gelöst wird. Im allgemeinen wird jedoch das Verhältnis von niederem Alkohol zu Wasser in dem Reaktionssystem nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid so ausgewählt, daß es innerhalb des Gewichtsbereiches von 95:5 bis 70:30 liegt, da das gemischte Lösungsmittel in diesem Bereich ein hohes Lösungsvermögen für eine hochviskose Carboxymethyläthylcellulose hat.

Die erhaltene Lösung einer Carboxymethyläthylcellulose wird dann mit Wasserstoffperoxid erhitzt. Die Menge an Wasserstoffperoxid liegt v rzugsweise inn rhalb d s Bereich s von 0,1 bis 50 G w.-%, insbesondere von 1 bis 30 Gew.-%, bezog n auf das Trockengewicht der

als Ausgangsmaterial verwendeten Carboxymethyläthylcellulose. Wasserstoffperoxid wird in der Regel in Form einer 30 bis 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung verwendet. Um die Depolymerisationsgeschwindigkeit bzw. -rate zu erhöhen, kann ein Säurekatalysator, wie z.B. Schwefelsäure, Perchlorsäure oder eine Sulfonsäure, in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung, verwendet werden. Die Verwendung eines solchen Säurekatalysators sollte jedoch vermieden werden, wenn ein Endprodukt, das eine transparente Lösung ergibt, erwünscht ist oder wenn eine Abnahme des DS der Substituenten vermieden werden sollte. In dem erfindungsgemäßen Depolymerisationsverfahren ist es wesentlich, die Depolymerisationsreaktion in einer einheitlichen Lösung durchzuführen. Wenn die Depolymerisationsreaktion in einem heterogenen System, beispielsweise in einer Aufschlämmung, durchgeführt wird, kann das Ziel der Erfindung nicht erreicht werden, da die Depolymerisation einer Carboxymethyläthylcellulose nicht wirksam fortschreitet und eine Gelierung der Reaktionsmischung auftritt. Die Reaktionstemperatur liegt bei 60°C bis zur Rückflußtemperatur der Reaktionsmischung. Eine Reaktionstemperatur von weniger als 60°C ist nicht praktikabel, da die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. -rate zu gering ist. Die Reaktion bei der Rückflußtemperatur der Reaktionsmischung ist besonders geeignet, da die Temperaturkontrolle während der Reaktion leicht ist. Die Zuführungskonzentration (Beschickungskonzentration) der Carboxymethyläthylcellulose in der Reaktionsmischung variiert stark, in der Praxis liegt sie jedoch innerhalb des Bereiches von 5 bis 50 Gew.-%. Da die Reaktionsmischung eine einheitliche Lösung ist, kann der Grad der Depolymerisation kontrolliert (gesteuert) werden durch Bestimmung der Viskosität der Reaktionsmischung während der Reaktion. Einer der Vorteile des erfindungsgemäßen Depolymerisationsverfahrens

besteht darin, daß eine genaue Bestimmung des Grades der D polymerisation möglich ist.

Nach Beendigung der Reaktion wird der Alkohol entfernt, um die resultierende niedrigviskose Carboxymethyläthylcellulose auszufällen. In diesem Falle ist eine Neutralisation der Reaktionsmischung nicht erforderlich. Im Bedarfsfalle wird die Reaktionsmischung zuerst durch ein Filter filtriert und dann wird das Produkt abgetrennt, wodurch die Entfernung der Verunreinigungen auf wirksamere Weise erzielt wird unter Bildung einer Carboxymethyläthylcellulose, die eine transparentere Lösung ergibt.

Möglicherweise erfolgt die Abtrennung der resultierenden Carboxymethyläthylcellulose aus der Reaktionsmischung unter Anwendung eines üblichen Verfahrens zur Abtrennung eines Polymeren von seiner Lösung, d.h. eines Verfahrens, bei dem die Polymerlösung in eine große Menge eines Ausfällungsmittels (wie z.B. Wasser im Falle von Carboxymethyläthylcellulose) gegossen wird. Ein solches Verfahren ist jedoch unwirtschaftlich, da die Rückgewinnung des Alkohols schwierig ist.

In dem erfindungsgemäßen Depolymerisationsverfahren erfolgt die Abtrennung der niedrigviskosen Carboxymethyläthylcellulose aus der Reaktionsmischung vorzugsweise unter Anwendung eines Verfahrens, bei dem ein großer Mengenanteil des Alkohols aus der Reaktionsmischung entfernt wird, beispielsweise durch Destillation, um die Konzentration des Alkohols in der Reaktionsmischung herabzusetzen, wodurch die in Wasser unlösliche niedrigviskose Carboxymethyläthylcellulose in Form von Körnchen oder in Form eines feint iligen Pulvers ausg fällt wird, und d r Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Zur Rückgewinnung des Alkohols aus d r Reaktionsmischung

durch Destillation kann die Reaktionsmischung direkt destilliert werden, es ist jedoch besser, der Reaktionsmischung vor oder während der Destillation Wasser zuzusetzen. Die zugegebene Wassermenge beträgt 0,1 bis 3 Gew.-Teile auf 1 Gew.-Teil der Reaktionsmischung. Wenn Wasser während der Destillation zugegeben wird, kann es in einer Portion oder in zwei oder mehr Portionen zugegeben werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. In den folgenden Beispielen stehen die angegebenen Prozentsätze für Gew.-%, sofern nichts anderes angegeben ist.

Die für die Durchführung der Tests in den Beispielen angewendeten Verfahren waren folgende:

#### 1.) Löslichkeit

1 g einer Probe wurde in 19 g des in jedem Beispiel definierten Lösungsmittels gelöst. Die dabei erhaltene Lösung wurde mit dem bloßen Auge betrachtet.

#### 2.) (optische) Durchlässigkeit

##### i) Beispiele 1 - 14

1 g einer trockenen Probe wurde in 19 g Methanol gelöst unter Bildung einer 5 %igen Lösung der Probe in Methanol. Die Durchlässigkeit der Lösung wurde in einem photoelektrischen Colorimeter bei Raumtemperatur unter Verwendung einer Zelle mit einer Lichtdurchgangslänge von 20 mm und von Methanol als Vergleichslösung bestimmt.

130039/0219

ii) Beispiele 15 - 28

1 g einer getrockneten Probe (Carboxymethyläthylcellulose) wurde in 19 g eines Lösungsmittelgemisches aus Äthanol und Dichlormethan (Gewichtsverhältnis 1:1) gelöst unter Bildung einer 5 %igen Lösung der Probe. Die Durchlässigkeit der Lösung wurde in einem photoelektrischen Colorimeter bei Raumtemperatur unter Verwendung einer Zelle mit einer Lichtdurchgangslänge von 10 mm und des gleichen Lösungsmittels, wie es für die Herstellung der Lösung verwendet worden war, als Bezugslösung bestimmt.

3.) Filmbildungseigenschaften

Die in dem Test (1) erhaltene Lösung wurde auf eine Glasplatte aufgebracht und 30 Minuten lang bei 80°C getrocknet unter Bildung eines Films einer Dicke von etwa 50 µm. Der dabei erhaltene Film wurde mit dem bloßen Auge betrachtet.

4.) Desintegrationseigenschaften

Die in dem Test (3) erhaltene beschichtete Glasplatte wurde in die erste Flüssigkeit (künstlicher Magensaft) oder in die zweite Flüssigkeit (künstlicher Intestinalsft), die in dem Desintegrationstest gemäß Japanese Pharmacopoeia (9. Revision) bei 37°C  $\pm$  1°C verwendet wurden, eingetaucht. Der Zustand des Films wurde mit dem bloßen Auge betrachtet.

5.) Viskosität der CMC

CMC wurde mit einer 80 %igen wäßrigen Methanollösung, die bei 60°C gehalten wurde, so lange gewaschen, bis der pH-Wert des Waschwassers etwa 7 betrug, und im Vakuum bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Durch Auflösen der CMC in Wasser wurde

130039/0219

ORIGINAL INSPECTED

eine 1 %ige wäßrige Lösung der gereinigten CMC hergestellt. Die Viskosität der wäßrigen Lösung wurde bei 25°C mittels eines Viskosimeters vom B-Typ bestimmt.

#### 6.) Viskosität der Carboxymethyläthylcellulose

Eine Carboxymethyläthylcellulose wurde 2 Stunden lang in einem Heißluftofen bei 105°C getrocknet. Durch Auflösen derselben in einer 80 %igen wäßrigen Äthanollösung wurde eine 5 %ige Lösung des getrockneten Produktes hergestellt. Die Viskosität der Lösung wurde bei 25°C mittels eines Viskosimeters vom B-Typ bestimmt.

#### 7.) Viskosität der Reaktionsmischung

Es wurden 200 ml Reaktionsmischung aus dem Reaktionsgefäß entnommen und dann wurde deren Viskosität bei 25°C mittels eines Viskosimeters vom B-Typ bestimmt.

#### 8.) Weißgrad der Carboxymethyläthylcellulose

Es wurde das Reflexionsvermögen einer feinteiligen Carboxymethyläthylcellulose, die ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,074 mm (200 mesh) passierte, bei 480 mμ in einem Spektrophotometer unter Verwendung eines Standard-Tons als Standardweiß-Oberfläche bestimmt.

#### Beispiel 1

In eine Knetvorrichtung vom Mahl-Typ wurden 90 g Rayon-Stücke einer Länge von 0,5 bis 0,6 mm (erhältlich unter dem Handelsnamen "CELLCUT" von der Firma Kohjin Co., Ltd., Cellulosegehalt etwa 90 %), 54,5 g einer 48 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung und 107,5 g körniges Natriumhydroxid eingeführt. Die Mischung wurde

2 Stunden lang bei Raumtemperatur merzerisiert.

Die merzerisierten Rayonstücke wurden zusammen mit 400 g Toluol und 7,4 g Tetraäthylammoniumchlorid in einen 1 l-Auotklaven eingeführt und zu der Mischung wurden unter starkem Rühren unter vermindertem Druck 242 g Äthylchlorid zugegeben. Nach der Zugabe von Äthylchlorid wurde die erhaltene Mischung unter Rühren 18 Stunden lang auf 104 bis 114°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 12 n Schwefelsäure auf etwa pH 6 eingestellt und ein großer Teil des Lösungsmittels wurde durch Destillation entfernt. Das dabei erhaltene Material wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei man 106 g Äthylcellulose erhielt.

Die erhaltene Äthylcellulose hatte einen DS der Äthylgruppe von 2,45. Die Äthylcellulose wurde in Xylol, Methanol, Butanol oder Aceton vollständig gelöst und es wurde kein unlösliches Material festgestellt. Die (optische) Durchlässigkeit einer 1 %igen Lösung der Äthylcellulose in Methanol betrug 87,5 %.

#### Vergleichsbeispiel 1

Es wurden die gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 wiederholt, wobei diesmal jedoch kein Tetraäthylammoniumchlorid verwendet wurde, wobei man 98 g Äthylcellulose erhielt.

Die erhaltene Äthylcellulose hatte einen DS der Äthylgruppe von 2,30. Wenn die Äthylcellulose in Xylol, Methanol, Butanol oder Aceton gelöst wurde, wurden beträchtliche Mengen an unlöslichen Materialien festgestellt. Die Durchlässigkeit einer 1 %igen Lösung der Äthylcellulose in Methanol betrug 26,5 %.



### Beispiel 2

Es wurden die gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 wiederholt, wobei diesmal jedoch anstelle der Rayonstücke ein Regenerat-cellulose-Abfallfilm, der zu Stücken einer Größe von 5 mm x 5 mm zerschnitten worden war (Cellulosegehalt etwa 80 %) verwendet wurde, und die Reaktionstemperatur für die Verätherung wurde geändert, so daß sie 104 bis 110°C betrug, wobei man 103 g Äthylcellulose erhielt.

Die erhaltene Äthylcellulose hatte einen DS der Äthylgruppe von 2,40. Die Äthylcellulose wurde in Xylol, Methanol, Butanol oder Aceton vollständig gelöst und es wurde kein unlösliches Material festgestellt. Die Durchlässigkeit einer 1 %igen Lösung von Äthylcellulose in Methanol betrug 85,2 %.

### Beispiel 3

90 g der gleichen Rayonstücke wie sie in Beispiel 1 verwendet worden waren wurden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 merzerisiert. Die merzerisierten Rayonstücke wurden zusammen mit 400 g Toluol und 6,2 g Tetraäthylammoniumchlorid in einen 1 l-Autoklaven eingeführt und zu der Mischung wurden unter starkem Rühren unter vermindertem Druck 150 g Methylchlorid zugegeben. Nach der Zugabe von Methylchlorid wurde die erhaltene Mischung unter Rühren 12 Stunden lang auf 80 bis 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit einer 12 n Schwefelsäure auf etwa pH 6 eingestellt und ein großer Teil des Lösungsmittels wurde durch Destillation entfernt. Das erhaltene Material wurde mit heiß m Wasser gewaschen und getrocknet, wobei man 88,3 g Methyl-

130039/0219

ORIGINAL INSPECTED

cellulose erhielt.

Die erhaltene Methylcellulose hatte einen DS der Methylgruppe von 1,85. Die Methylcellulose wurde in kaltem Wasser vollständig gelöst und es wurde kein unlösliches Material festgestellt.

#### Beispiel 4

In eine Knetvorrichtung vom Mahl-Typ wurden 90 g der gleichen Rayonstücke, wie sie in Beispiel 1 verwendet worden waren, und 270 g einer 48 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung eingeführt. Die Mischung wurde 2 Stunden lang bei Raumtemperatur merzerisiert.

Die merzerisierten Rayonstücke, 400 g Toluol, 365 g Benzylchlorid und 7,4 g Tetraäthylammoniumchlorid wurden in einen mit einem Rückflußkühler ausgestatteten 2 l-Drei-Hals-Kolben eingeführt und 8 Stunden lang auf 90 bis 110°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 12 n Schwefelsäure auf etwa pH 6 eingestellt und ein großer Teil des Lösungsmittels wurde durch Destillation entfernt. Das erhaltene Material wurde mit Wasser und mit Methanol gewaschen und getrocknet, wobei man 159 g Benzylcellulose erhielt.

Die erhaltene Benzylcellulose hatte einen DS der Benzylgruppe von 2,1. Die Benzylcellulose wurde in Toluol vollständig gelöst und es wurde kein unlösliches Material festgestellt.

#### Beispiel 5

100 g einer löslichen Pulpe wurden zusammen mit 67,5 einer 40 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung und 200 g eines Lösungsmittelgemisches aus Äthanol und Toluol (Gewichtsverhältnis 65:35) in eine Knetvor-

richtung vom Mahl-Typ eingeführt und eine Stunde lang bei 20 bis 25°C in diese eingetaucht und danach unter Rühren bei 23 bis 25°C 1,5 Stunden lang zerkleinert. Zu dem dabei erhaltenen Material wurden 30 g Monochloressigsäure zugegeben. Die Mischung wurde 50 Minuten lang bei 23 bis 25°C und dann 2 Stunden lang bei 50 bis 65°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde durch Destillation entfernt und die dabei erhaltene CMC wurde in einem Heißluftofen bei 40 bis 50°C getrocknet, bis ihr Wassergehalt 9,2 % betrug. Die dabei erhaltene CMC lag hauptsächlich in Form ihres Natriumsalzes vor.

Die CMC, 270 g einer 48 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung, 400 g Toluol und 4,25 g Tetraäthylammoniumchlorid wurden in einen 1 l-Autoklaven eingeführt und zu der Mischung wurden unter vermindertem Druck 255 g Äthylchlorid zugegeben. Nach der Zugabe von Äthylchlorid wurde die erhaltene Mischung 20 Stunden lang unter Rühren auf etwa 110°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung durch Absaugen filtriert und ein großer Teil des Lösungsmittels wurde durch Destillation zurückgewonnen, wobei man eine körnige Natriumcarboxymethyläthylcellulose erhielt. Das Natriumsalz wurde in 500 g Wasser gegossen und das dabei erhaltene Material wurde mit 12 n Schwefelsäure auf pH 2 eingestellt, wobei man einen Niederschlag erhielt. Der Niederschlag wurde abfiltriert unter Bildung einer körnigen Carboxymethyläthylcellulose. Das Rohprodukt wurde mit heißem Wasser von 50 bis 60°C genügend gewaschen und in einem Heißluftofen bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei man 107 g einer gereinigten Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Die erhalten Carboxymethyläthylcellulose hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,42 und einen DS der Äthylgruppe von 2,18.

Das Produkt wurde in Äthanol/Wasser (Gewichtsverhältnis 80:20), Toluol/Äthanol (Gewichtsverhältnis 80:20) oder Methylenchlorid/-Äthanol (Gewichtsverhältnis 50:50) vollständig gelöst unter Bildung von einheitlichen, transparenten Lösungen und es wurde kein unlösliches Material festgestellt. Der aus jeder Lösung hergestellte trockene Film war farblos und transparent, glatt und zäh. Wenn der Film 2 Stunden lang in künstlichen Magensaft eingetaucht wurde, wurde keine Veränderung beobachtet, während der Film sich beim Eintauchen in künstlichen Intestinalsaft glatt auflöste.

Eine 5 %ige Lösung des Produkts in einem Lösungsmittelgemisch aus Methylenchlorid und Äthanol (Gewichtsverhältnis 50:50) wurde auf eine Glasplatte aufgebracht und 30 Minuten lang bei 70°C getrocknet unter Bildung eines Films einer Dicke von etwa 50 µm. Der Film wurde in üblicher Weise durch ein Abtastelektronenmikroskop (JSM-U3 der Firma Nihon Denshi Kabushiki Kaisha) photographiert. Die dabei erhaltene Elektronenmikrophotographie in 2000-facher Vergrößerung ist in der Fig. 1 dargestellt. Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, handelte es sich bei dem Film, der aus der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Carboxymethyläthylcellulose erhalten worden war, um einen extrem gleichmäßigen (einheitlichen) und kontinuierlichen (durchgehenden) Film.

#### Beispiel 6

Die Verfahren des Beispiels 5 wurden wiederholt, wobei diesmal jedoch 11 g Tetraäthylammoniumbromid anstelle von Tetraäthylammoniumchlorid verwendet wurden, wobei man 105 g einer gereinigten Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Das erhaltene Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,42 und einen DS der Äthylgruppe von 2,35. Die Ergebnisse der Tests in bezug auf die Löslichkeit, die Filmbildungseigenschaften und die Desintegrationseigenschaften waren ebenso günstig wie in dem Beispiel 5.

#### Beispiel 7

Unter Verwendung von 400 g einer löslichen Pulpe, 270 g einer 40 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung, 800 g eines Lösungsmittelgemisches aus Äthanol und Toluol (Gewichtsverhältnis 65:35) und 120 g Monochloressigsäure wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 Natrium-CMC hergestellt. Die Natrium-CMC wurde mit einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol und Wasser (Gewichtsverhältnis 80:20) von 70°C gewaschen, bis der pH-Wert des Waschwassers etwa 7 betrug, wodurch die Natriumionen entfernt wurden, und bei 70°C getrocknet, bis der Wassergehalt 5,5 % betrug, unter Bildung einer gereinigten CMC.

80 g der gereinigten CMC (als reine CMC) wurden in 400 g einer 48 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung eingetaucht und 20 Stunden lang bei 25°C merzerisiert. Das dabei erhaltene Material wurde mittels einer Auspreßvorrichtung ausgepreßt, bis das Auspreßverhältnis (Gewichtsverhältnis zwischen der merzerisierten CMC nach dem Auspressen und der zugeführten CMC) 3,7 betrug, wodurch die Gehalte an Natriumhydroxid und Wasser eingestellt wurden.

Die merzerisierte CMC, 400 g Benzol und 3,21 g Triäthylamin wurden in einen 1 l-Autoklaven eingeführt und zu der Mischung wurden unter starkem Rühren unter vermindertem Druck 170,5 g Äthylchlorid zugegeben. Nach der Zugabe von Äthylchlorid wurde die erhaltene

Mischung 20 Stunden lang unter Rühren auf 105 bis 120°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein großer Teil des Lösungsmittels durch Destillation zurückgewonnen (entfernt). Das dabei erhaltene Material wurde mit 240 g reinem Wasser bei Raumtemperatur 2 Stunden lang gerührt und danach mit 12 n Schwefelsäure auf etwa pH 2 eingestellt, wobei man eine körnige Carboxymethyläthylcellulose erhielt. Das Rohprodukt wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 behandelt, wobei man 86 g einer gereinigten Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Das erhaltene Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,422 und einen DS der Äthylgruppe von 2,05. Die Ergebnisse der Tests in bezug auf die Löslichkeit, die Filmbildungseigenschaften und die Desintegrationseigenschaften waren ebenso günstig wie in dem Beispiel 5.

#### Beispiel 8

In eine Knetvorrichtung vom Mahl-Typ wurden 80 g gereinigte CMC (als reine CMC), hergestellt in Beispiel 7, und 216 g einer 48-%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung eingeführt. Die Mischung wurde 45 Minuten lang bei 30 bis 46°C gerührt unter Bildung einer merzerisierten CMC.

Die merzerisierte CMC wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 veräthert, wobei diesmal jedoch die Reaktionstemperatur so geändert wurde, daß sie 105 bis 115°C betrug, und die Reaktionszeit wurde so geändert, daß sie 18 Stunden betrug, und das dabei erhaltene Rohprodukt wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 gereinigt, wobei man 90,4 g einer gereinigten Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Das erhaltene Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,42 und einen DS der Äthylgruppe von 2,10. Die Ergebnisse der Tests in bezug auf die Löslichkeit, die Filmbildungseigenschaften und die Desintegrationseigenschaften waren ebenso günstig wie in dem Beispiel 5.

#### Beispiel 9

Die in Beispiel 8 angegebenen Verfahren wurden wiederholt, wobei diesmal jedoch 6,2 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung von Trimethylamin anstelle von Triäthylamin und 320 g Toluol als Reaktionslösungsmittel anstelle von Benzol verwendet wurden, wobei man 90 g einer gereinigten Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Das erhaltene Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,42 und einen DS der Äthylgruppe von 2,08. Die Ergebnisse der Tests in bezug auf die Löslichkeit, die Filmbildungseigenschaften und die Desintegrationseigenschaften waren ebenso günstig wie in dem Beispiel 5.

#### Beispiel 10

Es wurden die gleichen Verfahren wie in Beispiel 9 angewendet, wobei diesmal jedoch 5,6 g Benzylamin anstelle der wäßrigen Lösung von Triäthylamin verwendet wurden und die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit für die Verätherung wurden so geändert, daß sie 96 bis 114°C bzw. 20,5 Stunden betragen, wobei man 75,2 g einer gereinigten Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Das erhaltene Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,42 und einen DS der Äthylgruppe von 1,91. Die Ergebnisse der Tests in

b zug auf die Löslichkeit, die Filmbildungseigenschaften und die Desintegrationseigenschaften waren ebenso günstig wie in dem Beispiel 5.

#### Beispiel 11

200 g einer löslichen Pulpe wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 carboxymethyliert, wobei diesmal jedoch die Mengen der 40 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung, der Monochloressigsäure und des Lösungsmittelgemisches aus Äthanol und Toluol so geändert wurden, daß sie 174,4 g bzw. 70 g bzw. 800 g betrugen, wobei man eine Natrium-CMC erhielt. Die Natrium-CMC wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gereinigt unter Bildung einer gereinigten CMC mit einem Wassergehalt von 5,0 %. 100 g der gereinigten CMC (als reine CMC) wurden zusammen mit 270 g einer 48 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung in eine Knetvorrichtung vom Mahl-Typ eingeführt und 45 Minuten lang bei 30 bis 46°C merzerisiert.

Die merzerisierte CMC, 350 g Toluol und 6,75 g einer 30 %igen wäßrigen Trimethylaminlösung wurden in einen 1 l-Autoklaven eingeführt und zu der Mischung wurden unter vermindertem Druck 220 g Äthylchlorid zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde unter Rühren 18 Stunden lang auf 105 bis 115°C erhitzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 gereinigt, wobei man 98 g einer gereinigten Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Das erhaltene Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,60 und einen DS der Äthylgruppe von 1,95. Die Ergebnisse der Tests in b zug auf die Löslichkeit, die Filmbildungseigenschaften und die Desintegrationseigenschaften waren ebenso günstig wie in dem Beispiel 5.



### Beispiel 12

200 g einer löslichen Pulpe wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 carboxymethyliert, wobei diesmal jedoch die Mengen der 40 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung, der Monochloressigsäure und des Lösungsmittelgemisches aus Äthanol und Toluol so geändert wurden, daß sie 162 g bzw. 61 g bzw. 800 g betrugen, wobei man eine Natrium-CMC erhielt. Die Natrium-CMC wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 gereinigt, wobei man eine gereinigte CMC mit einem Wassergehalt von 5,5 % erhielt.

100 g der gereinigten CMC (als reine CMC) wurden zusammen mit 200 g einer 48 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung in eine Knetvorrichtung vom Mahl-Typ eingeführt und 45 Minuten lang bei 30 bis 48°C merzerisiert.

Die merzerisierte CMC, 350 g Toluol, 7,3 g einer 30 %igen wäßrigen Trimethylaminlösung und 36 g körniges Natriumhydroxid wurden in einen 1 l-Autoklaven eingeführt und zu der Mischung wurden unter vermindertem Druck 212 g Äthylchlorid zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde unter Rühren 18 Stunden lang auf 102 bis 115°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein großer Teil des Lösungsmittels durch Destillation zurückgewonnen. Das erhaltene Material wurde mit 300 g reinem Wasser 2 Stunden lang gerührt und danach wurde es mit 12 n Schwefelsäure auf etwa pH 2 eingestellt unter Bildung einer körnigen Carboxymethyläthylcellulose. Das Rohprodukt wurde mit heißem Wasser von 50 bis 60°C genügend gewaschen und bei 70°C getrocknet, wobei man 115 g einer gereinigten Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Das erhaltene Produkt hat einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,50

und einen DS der Äthylgruppe von 2,20. Die Ergebnisse der Tests in bezug auf die Löslichkeit, die Filmbildungseigenschaften und die Desintegrationseigenschaften waren ebenso günstig wie in dem Beispiel 5.

### Beispiel 13

Eine lösliche Pulpe wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 carboxymethyliert und gereinigt, wobei man eine gereinigte CMC mit einem Wassergehalt von 6,0 % erhielt. 80 g der gereinigten CMC (als reine CMC) wurden zusammen mit 216 g einer 42 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung in eine Knetvorrichtung vom Mahl-Typ eingeführt und 45 Minuten lang bei 30 bis 46°C merzerisiert.

Die merzerisierte CMC, 400 g Toluol und 5,8 g einer 30 %igen wäßrigen Trimethylaminlösung wurden in einen 1 l-Autoklaven eingeführt und zu der Mischung wurden unter vermindertem Druck 170,5 g Äthylchlorid zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde unter Rühren 18 Stunden lang auf 100 bis 113°C erhitzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 gereinigt, wobei man 84,0 g einer gereinigten Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Das erhaltene Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,42 und einen DS der Äthylgruppe von 2,10. Die Ergebnisse der Tests in bezug auf die Löslichkeit, die Filmbildungseigenschaften und die Desintegrationseigenschaften waren ebenso günstig wie in dem Beispiel 5.

#### Beispiel 14

Eine lösliche Pulpe wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 carboxymethyliert und gereinigt, wobei man eine gereinigte CMC mit einem Wassergehalt von 6,0 % erhielt. 80 g der gereinigten CMC (als reine CMC) wurden zusammen mit 208 g einer 45 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung in eine Knetvorrichtung vom Mahl-Typ eingeführt und 45 Minuten lang bei 30 bis 46°C merzerisiert.

Die merzerisierte CMC wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 13 veräthert, wobei diesmal jedoch die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit so geändert wurden, daß sie 105 bis 120°C bzw. 17 Stunden betragen, unter Bildung von 85,0 g gereinigter Carboxymethyläthylcellulose.

Das erhaltene Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,42 und einen DS der Äthylgruppe von 2,18. Die Ergebnisse der Tests in bezug auf die Löslichkeit, die Filmbildungseigenschaften und die Desintegrationseigenschaften waren ebenso günstig wie in dem Beispiel 5.

#### Vergleichsbeispiel 2

80 g der in Beispiel 7 hergestellten gereinigten CMC (als reine CMC) wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 merzerisiert und veräthert, wobei diesmal jedoch kein Triäthylamin verwendet wurde. Nach dem Abkühlen wurde die erhaltene Reaktionsmischung filtriert, wobei man das Natriumsalz der Carboxymethyläthylcellulose erhielt, b i d m es sich um ein rstarrtes Gummi hand lte. Das Natriumsalz wurde auf die gleich Weise wie in

Beispiel 5 behandelt, wobei man 75,2 g einer gerinigten Carboxymethyläthylcellulose mit einem DS der Carboxymethylgruppe von 0,42 und einem DS der Äthylgruppe von 1,95 erhielt.

Wenn das erhaltene Produkt in Äthanol/Wasser (Gewichtsverhältnis 80:20), Toluol/Äthanol (Gewichtsverhältnis 80:20) oder Methylenchlorid/Äthanol (Gewichtsverhältnis 50:50) gelöst wurde, waren in jeder resultierenden Lösung beträchtliche Mengen an unlöslichen Materialien festzustellen und die Lösung war gelblich-orange getönt. Der aus jeder Lösung hergestellte trockene Film war kein durchgehender (zusammenhängender) Film, sondern ein diskontinuierlicher Film, der schuppig oder rissig war.

Zur Herstellung eines durchgehenden (zusammenhängenden) Films der gleichen Qualität wie die Filme, die aus den Carboxymethyläthylcellulosen der Beispiele 5 bis 14 hergestellt worden waren, unter Verwendung der Carboxymethyläthylcellulose dieses Vergleichsbeispiels war es erforderlich, Triacetin als Plastifizierungsmittel in einer Menge von nicht weniger als 10 %, bezogen auf das Gewicht der Carboxymethyläthylcellulose, zu verwenden.

### Vergleichsbeispiel 3

Es wurden die gleichen Verfahren wie in Beispiel 5 wiederholt, wobei diesmal jedoch kein Tetraäthylammoniumchlorid verwendet wurde, wobei man eine rohe Natriumcarboxymethyläthylcellulose erhielt. Das Natriumsalz war ein erstarrtes Gummi wie dasjenige des Vergleichsbeispiels 2. Das Natriumsalz wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 behandelt, wobei man 95 g einer gereinigten Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Das erhaltene Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,42 und einen DS der Äthylgruppe von 2,05. Wenn das Produkt in Äthanol/Wasser (Gewichtsverhältnis 80:20), Toluol/Äthanol (Gewichtsverhältnis 80:20) oder Methylenchlorid/Äthanol (Gewichtsverhältnis 50:50) gelöst wurde, waren in jeder resultierenden Lösung beträchtliche Mengen an unlöslichen Materialien festzustellen und die Lösung war gelblich-orange getönt. Der aus jeder Lösung hergestellte trockene Film war qualitativ ebenso ungenügend wie derjenige des Vergleichsbeispiels 2.

Zur Herstellung eines kontinuierlichen (zusammenhängenden) Films mit der gleichen Qualität wie die Filme, die aus den Carboxymethyläthylcellulosen der Beispiele 5 bis 14 hergestellt worden waren, unter Verwendung der Carboxymethyläthylcellulose dieses Vergleichsbeispiels war es erforderlich, Triacetin als Plastifizierungsmittel in einer Menge von nicht weniger als 10 %, bezogen auf das Gewicht der Carboxymethyläthylcellulose, zu verwenden.

Unter Verwendung der Carboxymethyläthylcellulose dieses Vergleichsbeispiels wurde ein Film einer Dicke von etwa 50 µm hergestellt und auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 photographiert. Die dabei erhaltene Elektronenmikrophotographie in 2000-facher Vergrößerung ist in der Fig. 2 gezeigt. Wie aus der Fig. 2 hervorgeht, war der aus der Carboxymethyläthylcellulose dieses Vergleichsbeispiels hergestellte Film ein ungleichmäßiger (uneinheitlicher) und diskontinuierlicher Film, der sich von dem aus der Carboxymethyläthylcellulose des Beispiels 5 hergestellten vollständig kontinuierlichen Film unterschied.

Beispiel 15

In eine Knetvorrichtung vom Mahl-Typ, die mit Doppelarmen ausgestattet war, wurden 540 g einer 48 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung eingeführt. Zu der bei 30°C gehaltenen Lösung wurden 208,3 g pulverförmige CMC mit einem DS der Carboxymethylgruppe von 0,42, einer Viskosität von 90 cP, einer Reinheit von 96,0 % und einem Wassergehalt von 3,6 % zugegeben und die CMC wurde vollständig darin gelöst. Die erhaltene Lösung wurde mit 5,7 g einer 35 %igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung gemischt und durchgeknetet. Da bei fortschreitender Reaktion Wärme erzeugt wurde, wurde die Reaktionsmischung durch Kühlen bei einer Temperatur von nicht mehr als 48°C gehalten. 20 Minuten nach der Zugabe des Wasserstoffperoxids ging die Reaktionsmischung von einem homogenen Zustand in eine kloßartige Masse über. Etwa 40 Minuten nach der Zugabe des Wasserstoffperoxids ging die Masse in ein weiches Pulver mit einer Teilchengröße von etwa 1 mm über. Die Gesamtmerzerisierungszeit betrug etwa 1 Stunde ab Zugabe des Wasserstoffperoxids. Die dabei erhaltene merzerisierte CMC hatte eine Viskosität von 7,0 cP.

In einen 1 l-Autoklaven wurden 377 g der weichen gepulverten CMC, 400 g Toluol und 5 g Tetraäthylammoniumchlorid eingeführt. Zu der Mischung wurden unter starkem Rühren 170,5 g Äthylchlorid zugegeben. Unmittelbar nach der Zugabe von Äthylchlorid wurde die resultierende Mischung zu einer einheitlichen Aufschlämmung und sie wurde dann unter Rühren 18 Stunden lang auf 110 bis 120°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein großer Teil des Lösungsmittels durch Destillation zurückgewonnen. Das erhaltene Material wurde mit 240 g reinem Wasser 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und danach mit 12 n Schwefelsäure auf etwa pH 2 eingestellt, wobei

man eine körnige Carboxymethyläthylcellulose erhielt. Das Rohprodukt wurde mit heißem Wasser von 50 bis 60°C gewaschen, bis der pH-Wert des Waschwassers etwa 7 betrug, und bei 70°C in einem Heißluftofen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei man 108 g einer körnigen gereinigten Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Das erhaltene Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,42, einen DS der Äthylgruppe von 2,20 und einen Weißgrad von 88,5 %. Das Produkt wurde in Methylenchlorid/Äthanol (Gewichtsverhältnis 50:50) oder Äthanol/Wasser (Gewichtsverhältnis 80:20) vollständig gelöst. Der aus jeder Lösung hergestellte trockene Film war farblos und transparent, glatt und zäh. Das Produkt hatte eine Viskosität von 15,0 cP und eine Durchlässigkeit von 90,0 %.

Die gleiche CMC, die oben verwendet worden war, wurde unter den gleichen Bedingungen wie oben merzerisiert. Die Beziehung zwischen der Merzerisierungszeit und der Viskosität der erhaltenen merzerisierten CMC ist in der Fig. 3 dargestellt.

#### Beispiele 16 - 22

Jede der in der Tabelle angegebenen CMC wurde, wenn in der folgenden Tabelle nichts anderes angegeben ist, auf die gleiche Weise wie in Beispiel 15 merzerisiert, wobei man eine merzerisierte CMC in Form eines weichen Pulvers erhielt. Jede erhaltene merzerisierte CMC wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 15 veräthert, wobei man eine Carboxymethyläthylcellulose erhielt. Die erzielten Ergebniss sind in der folgenden Tabelle angegeben.

- 50 -

- 54 -

3009149

Alle erhaltenen Carboxymethyläthylcellulosen wiesen eine ebenso verbesserte Löslichkeit auf und ergaben einen ebenso verbesserten Film wie diejenige des Beispiel 15.

130039/0219



- 54 -  
- 55 -

3009149

Tabelle

Beispiel Nr.	Ausgangs-CMC			Menge der Ausgangs- CMC		wäßrige Natrium- hydroxid-Lösung		wäßrige Wasser- stoffperoxidlö- sung	
	DS der Carboxy- methylgruppe	Viskosität (cp.)	Reinheit (%)	Wasser- gehalt (%)	(g.)	Konzentra- tion (%)	Menge (g.)	Konzentra- tion (%)	Menge (g.)
16	0.42	90	96.0	3.6	208.3	48	540	35	4.3
17	0.42	90	96.0	3.6	208.3	48	540	35	2.9
18	0.39	90	96.0	3.6	208.3	42	560	35	4.3
19	0.50	70	93.6	5.5	213.7	50	510	35	4.3
20	0.50	70	93.6	5.5	213.7	54	500	35	4.3
21	0.60	85	94.1	5.0	212.5	48	500	35	4.3
22	0.42	120	95.0	4.2	210.5	48	540	35	17.1

130039/0219

BAD ORIGINAL

Fortsetzung der Tabelle

Beispiel Nr.	Merzerisierungs- temperatur (°C.)	Zeit in Min., bis eine weiche pul- verförmige merzeri- sierte GNC erhalten wurde	Gesamtmer- zerisierungs-zeit (Std.)	Viskosität der GNC (cP.)	Carboxymethyl- ethyl-cellulose	
					DS der Äthyl- gruppe	Viskosität (cP.)
16	30 - 48	45	1	9.2	2.10	54
17	20 - 45	50	1	11.5	2.00	65
18	30 - 47	50	1	9.5	2.20	46
19	30 - 50	40	1	6.5	2.00	13.8
20	20 - 47	45	1	6.3	2.03	13
21	30 - 48	40	1	8.7	1.96	30
22	30 - 55	30	1	4.2	2.10	10.5

- 52 -  
- 56 -

3009149

130039/0219

BAD ORIGINAL

#### Vergleichsbeispiel 4

In einen 2 l-Glasbecher wurden 1400 g einer 48 %-igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung eingeführt. Der bei 30°C gehaltenen Lösung wurden 208,3 g der gleichen CMC, wie sie in Beispiel 15 verwendet worden war, zugegeben und die CMC wurde darin vollständig gelöst. Der Becher wurde in einen bei 30°C gehaltenen Thermostaten eingebracht und die Merzerisierung wurde 5 Stunden lang durchgeführt. Die dabei erhaltene merzerisierte CMC war eine elastische Masse, die nicht fließfähig war. Die merzerisierte CMC wurde mittels einer Auspreßvorrichtung unter einem Druck von 450 bis 500 bar 30 Minuten lang ausgepreßt unter Bildung einer massiven merzerisierten CMC mit einem Auspreßverhältnis von 3,73. Die merzerisierte CMC war eine elastische weiche Masse und hatte eine Viskosität von 70 cP.

Die merzerisierte CMC wurde zu Teilchen mit einer Größe von 1 bis 5 mm gemahlen und danach 95 Stunden lang in einem temperaturkontrollierten Raum bei 25°C gealtert, wobei eine merzerisierte CMC mit einer Viskosität von 8,5 cP erhalten wurde.

Unter Verwendung von 373 g der merzerisierten CMC wurde die Verätherung mit Äthylchlorid auf die gleiche Weise wie in Beispiel 15 durchgeführt, wobei diesmal jedoch die Reaktionszeit geändert wurde, so daß sie 21 Stunden betrug. Bevor die Reaktionsmischung eine einheitliche (gleichmäßige) Aufschlammung ergab, trat eine lokale Überhitzung auf als Folge einer ungleichmäßigen Wärmeleitung, die zu einer lokalen Färbung (Verfärbung) der Reaktions-

mischung nach Rötlichbraun führte. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 15 behandelt. In diesem Falle enthielt das Rohprodukt große Mengen an Komponenten, die in heißem Wasser von 50 bis 60°C löslich waren, wobei man nur 88,7 g einer körnigen gereinigten Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Das erhaltene Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,42 und einen DS der Äthylgruppe von 2,00, einen Weißgrad von 75 % und eine Viskosität von 68 cP.

Die gleiche merzerisierte CMC, wie sie oben erhalten worden war, wurde unter den gleichen Bedingungen wie oben gealtert. Die Beziehung zwischen der Alterungszeit und der Viskosität der dabei erhaltenen gealterten CMC ist in der Fig. 3 dargestellt.

### Beispiel 23

In einen mit einem Rührer, einem Kühler und einem Thermometer ausgestatteten, unterteilbaren Drei-Hals-Kolben wurden 100 g der in Beispiel 8 erhaltenen Carboxymethyläthylcellulose, die einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,4, einen DS der Äthylgruppe von 2,10 und eine Viskosität von 1200 cP, einen Weißgrad von 70 % und eine Durchlässigkeit von 45 % aufwies, 688 g Äthanol und 172 g Wasser eingeführt. Die Carboxymethyläthylcellulose wurde in dem Lösungsmittelgemisch bei 70°C vollständig gelöst. Zu der dabei erhaltenen Lösung wurden 40 g einer 35 %-igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Die Mischung

wurde 6 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt, wobei die Viskosität der Reaktionsmischung von 2700 cP auf 81 cP abnahm. Die Reaktionsmischung wurde durch ein Filtertuch aus Pylene 9A (Handelsname für eine Polypropylenfaser der Firma Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) filtriert.

Das Filtrat wurde in einen mit einem Rührer, einem Kühler und einem Thermometer ausgestatteten 2 l-Drei-Hals-Kolben eingeführt und unter Rühren wurden 600 ml Wasser zugegeben. Das Äthanol wurde durch einfache Destillation unter Atmosphärendruck zurückgewonnen, bis die Innentemperatur des Kolbens auf 98°C angestiegen war, zur Ausfällung der Carboxymethyläthylcellulose. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit heißem Wasser genügend gewaschen und bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei man 92 g einer gereinigten niedrigviskosen Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Die erhaltene niedrigviskose Carboxymethyläthylcellulose hatte eine Viskosität von 10,1 cP, einen Weißgrad von 94,0 % und eine Durchlässigkeit von 98,5 %. Das Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,42 und einen DS der Äthylgruppe von 2,10 und es wurde keine Abnahme des DS der Substituenten als Folge der Depolymerisation festgestellt.

#### Beispiel 24

In eine Knetvorrichtung vom Mahl-Typ, die mit doppelten Armen ausgestattet war, wurden 540 g einer 48 %-igen wäß-

rigen Natriumhydroxidlösung eingeführt. Zu der bei 30°C gehaltenen Lösung wurden 208 g einer pulverförmigen CMC mit einem DS der Carboxymethylgruppe von 0,50, einer Viskosität von 90 cP, einer Reinheit von 96,0% und einem Wassergehalt von 3,6 % zugegeben und die CMC wurde gleichmäßig darin gelöst. Das dabei erhaltene Material wurde etwa 40 Minuten lang durchgeknetet, wobei man eine grobkörnige merzerisierte CMC erhielt. Die merzerisierte CMC wurde zwei Tage lang bei Raumtemperatur gealtert.

Unter Verwendung von 377 g der gealterten CMC, 400 g Toluol, 5 g Tetraäthylammoniumchlorid und 210 g Äthylchlorid wurde die Verätherung auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 durchgeführt, wobei man eine Carboxymethyläthylcellulose mit einem DS der Carboxymethylgruppe von 0,50, einem DS der Äthylgruppe von 2,10, einer Viskosität von 250 cP, einem Weißgrad von 70 % und einer Durchlässigkeit von 50 % erhielt.

In dem gleichen Kolben, wie er in Beispiel 23 verwendet worden war, wurden 100 g der Carboxymethyläthylcellulose, 704 g Isopropylalkohol und 176 g Wasser eingeführt. Die Carboxymethyläthylcellulose wurde in dem Lösungsmittelgemisch bei 70°C vollständig gelöst. Zu der dabei erhaltenen Lösung wurden 20 g einer 35 %-igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung zugegeben und die Mischung wurde drei Stunden lang unter Rückfluß erhitzt, wobei die Viskosität der Reaktionsmischung von 670 cP auf 98 cP abnahm. Die Reaktionsmischung wurde durch ein Filttertuch aus Saran 711 (Handelsname für eine Vinylidencopolymerfaser der Firma

Asahi-Dow Ltd.) filtriert.

Das Filtrat wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 23 behandelt. Der Isopropylalkohol wurde durch einfache Destillation unter vermindertem Druck zurückgewonnen, um die Carboxymethyläthylcellulose auszufällen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei man 92 g einer gereinigten niedrigviskosen Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Die dabei erhaltene niedrigviskose Carboxymethyläthylcellulose hatte eine Viskosität von 8,2 cP, einen Weißgrad von 91 % und eine Durchlässigkeit von 95 %. Das Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,50 und einen DS der Äthylgruppe von 2,10 und es wurde keine Abnahme des DS der Substituenten aufgrund der Depolymerisation festgestellt.

#### Beispiel 25

100 g der gleichen Carboxymethyläthylcellulose, wie sie in Beispiel 23 verwendet worden war, wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 23 behandelt, wobei diesmal jedoch 688 g Methanol anstelle von Äthanol verwendet wurden und die Reaktionszeit so geändert wurde, daß sie 9 Stunden betrug, wobei man 90 g einer gereinigten niedrigviskosen Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Das dabei erhaltene Produkt hatte eine Viskosität von 12 cP, einen Weißgrad von 93 % und eine Durchlässigkeit

von 97 %. Das Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,42 und einen DS der Äthylgruppe von 2,10 und es wurde keine Abnahme des DS der Substituenten als Folge der Depolymerisation festgestellt.

#### Beispiel 26

In den gleichen Kolben, wie er in Beispiel 23 verwendet worden war, wurden 200 g der gleichen Carboxymethyläthylcellulose, wie sie in Beispiel 23 verwendet worden war, 576 g Methanol und 144 g Wasser eingeführt und der Celluloseäther wurde in dem Lösungsmittelgemisch bei 70°C vollständig gelöst. Zu der dabei erhaltenen Lösung wurden 80 g einer 35 %-igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung zugegeben und die Mischung wurde 8 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt, wobei die Viskosität der Reaktionsmischung von 8200 cP auf 300 cP abnahm. Die Reaktionsmischung wurde durch das gleiche Filttertuch wie in Beispiel 23 verwendet worden war filtriert.

Das Filtrat wurde in den gleichen Kolben wie er in Beispiel 23 verwendet worden war eingeführt und das Methanol wurde durch einfache Destillation zurückgewonnen. Nachdem die Innentemperatur auf 85 bis 90°C angestiegen war, wurde die einfache Destillation fortgesetzt unter Zugabe von 200 g Wasser, bis die Innentemperatur des Kolbens auf 98°C gestiegen war. Die dabei erhaltene Aufschlammung wurde filtriert und das erhaltene Material wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 23 behandelt, wobei man 88 g einer gereinigten niedrigviskosen Carboxy-



methyläthylcellulose erhielt.

Das erhaltene Produkt hatte eine Viskosität von 13,6 cP, einen Weißgrad von 93,5 % und eine Durchlässigkeit von 97,0 %. Das Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,42 und einen DS der Äthylgruppe von 2,10 und es wurde keine Abnahme des DS der Substituenten als Folge der Depolymerisation festgestellt.

#### Beispiel 27

Eine CMC mit einem DS der Carboxymethylgruppe von 0,39 und einer Viskosität von 90 cP wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 24 merzerisiert, wobei diesmal jedoch die Durchknetungstemperatur so geändert wurde, daß sie 30 bis 47°C betrug. Die merzerisierte CMC wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 24 veräthert, wobei man eine Carboxymethyläthylcellulose mit einem DS der Carboxymethylgruppe von 0,39, einem DS der Äthylgruppe von 2,20, einer Viskosität von 1800 cP, einem Weißgrad von 75,0 % und einer Durchlässigkeit von 62,0 erhielt.

In den gleichen Kolben, wie er in Beispiel 23 verwendet worden war, wurden 100 g der Carboxymethyläthylcellulose, 616 g Äthanol und 264 g Wasser eingeführt. Die Carboxymethyläthylcellulose wurde in dem Lösungsmittelgemisch bei 80°C vollständig gelöst. Zu der erhaltenen Lösung wurden 60 g einer 35 %-igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung zugegeben und die Mischung wurde 6 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt, wobei die Viskosität der Reak-

tionsmischung von 4700 cP auf 100 cP abnahm. Die Reaktionsmischung wurde durch das gleiche Filtrat wie es in Beispiel 23 verwendet worden war filtriert. Das Filtrat wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 23 behandelt, wobei man eine gereinigte niedrigviskose Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Das erhaltene Produkt hatte eine Viskosität von 9,5 cP, einen Weißgrad von 97,0 % und eine Durchlässigkeit von 99,0 %. Das Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,39 und einen DS der Äthylgruppe von 2,20 und es wurde keine Abnahme des DS der Substituenten als Folge der Depolymerisation festgestellt.

#### Beispiel 28

Eine auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 hergestellte merzerisierte CMC wurde einen Tag lang bei Raumtemperatur gealtert und auf die gleiche Weise wie in Beispiel 24 veräthert, wobei man eine Carboxymethyläthylcellulose mit einem DS der Carboxymethylgruppe von 0,60, einem DS der Äthylgruppe von 1,92, einer Viskosität von 530 cP, einem Weißgrad von 68,5 % und einer Durchlässigkeit von 58,0 % erhielt.

100 g der Carboxymethyläthylcellulose wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 23 behandelt, wobei diesmal jedoch die Reaktionszeit so geändert wurde, daß sie 4 Stunden betrug, wobei man 92,5 g einer gereinigten niedrigviskosen Carboxymethyläthylcellulose erhielt.

Das erhaltene Produkt hatte eine Viskosität von 7,5 cP, einen Weißgrad von 93,0% und eine Durchlässigkeit von 94,0 %. Das Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,60 und einen DS der Äthylgruppe von 1,92 und es wurde keine Abnahme des DS der Substituenten als Folge der Depolymerisation festgestellt.

#### Vergleichsbeispiel 5

In den gleichen Kolben, wie er in Beispiel 23 verwendet worden war, wurden 200 g der gleichen Carboxymethyläthylcellulose, wie sie in Beispiel 23 verwendet worden war, 86 g Methanol und 774 g Wasser eingeführt. Auch wenn die Mischung bei 70°C gerührt wurde, wurde die Carboxymethyläthylcellulose nicht vollständig gelöst und man erhielt eine Aufschlammung.

Zu der Aufschlammung wurden 40 g einer 35 %-igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung zugegeben und die Mischung wurde 7 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das erhaltene Material wurde mit heißem Wasser genügend gewaschen und bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das erhaltene Produkt hatte einen Weißgrad von 91,0 % und wurde etwas gebleicht. Das Produkt war jedoch in einem Lösungsmittelgemisch aus Äthanol und Wasser (Gewichtsverhältnis 3:2) unlöslich.

#### Vergleichsbeispiel 6

Die Verfahren des Beispiels 23 wurden wiederholt, wobei diesmal jedoch 5 g p-Toluolsulfonsäure zusammen mit der wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung zugegeben wurden, wobei man eine gereinigte niedrigviskose Carboxymethyl-äthylcellulose erhielt.

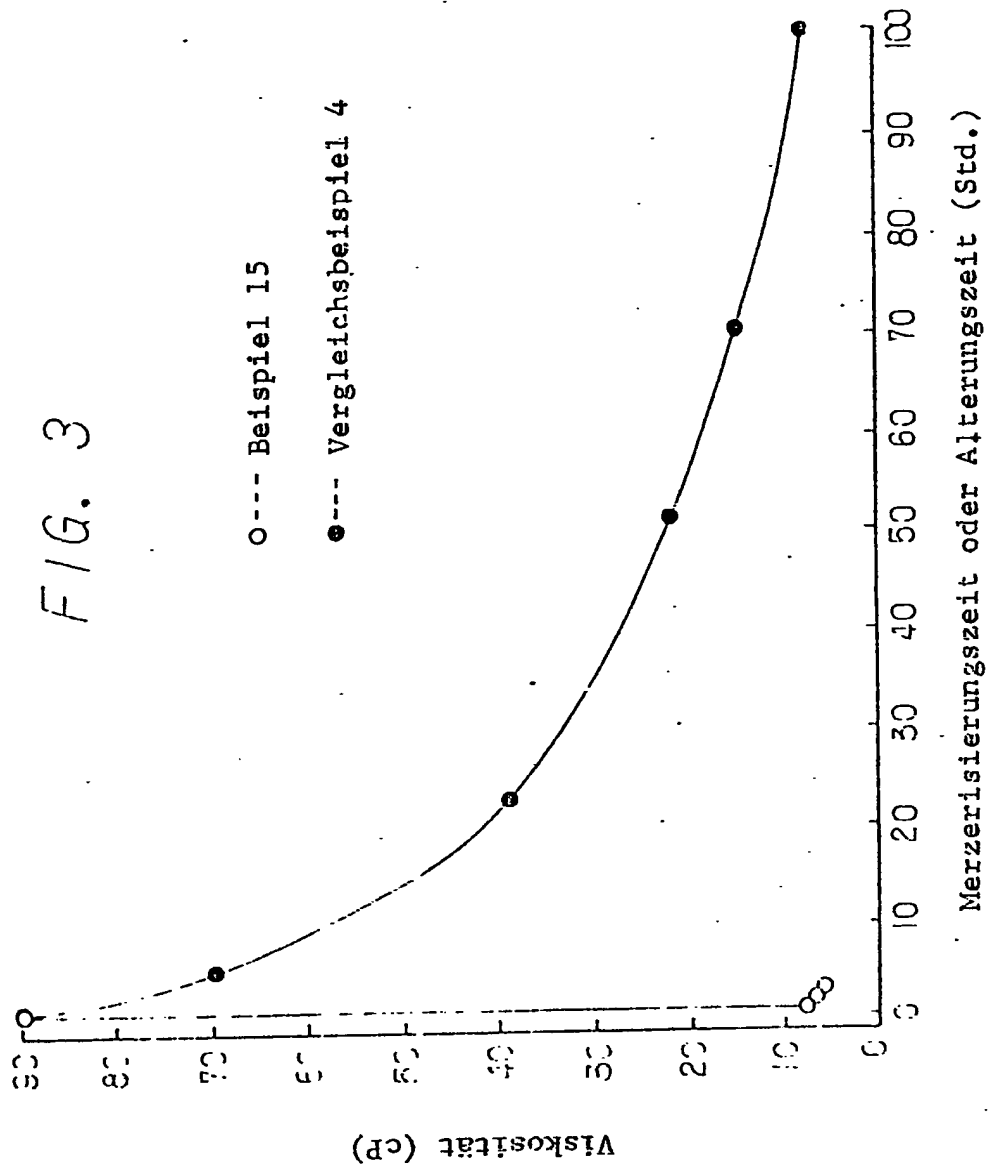
Das erhaltene Produkt hatte eine Viskosität von 7,1 cP, einen Weißgrad von 97,0 % und eine Durchlässigkeit von 67,0 %. Das Produkt wies eine etwas verbesserte Durchlässigkeit auf, verglichen mit dem Ausgangsmaterial, seine Durchlässigkeit war jedoch viel geringer als diejenige der in den Beispielen 23 bis 28 erhaltenen niedrigviskosen Carboxymethyläthylcellulosen. Das Produkt hatte einen DS der Carboxymethylgruppe von 0,39 und einen DS der Äthylgruppe von 1,95 und es wurde keine Abnahme des DS der Substituenten als Folge der Depolymerisation festgestellt.

#### Vergleichsbeispiel 7

Die Verfahren des Beispiels 23 wurden wiederholt, wobei diesmal die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit so geändert wurden, daß sie 50°C bzw. 15 Stunden betrugen, wobei man eine Carboxymethyläthylcellulose mit einem Weißgrad von 87,0 %, einer Durchlässigkeit von 71,0 % und einer Viskosität von 108 cP erhielt. Es wurde ein gewisser Bleicheffekt beobachtet, es trat jedoch fast keine Depolymerisation auf.

- 67 -  
Leerseite

3009149



130039/0219

BAD ORIGINAL

- 69 -

Nummer: 30 09 149  
Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 B 11/00  
Anm ldetag: 10. März 1980  
Offenlegungstag: 24. September 1981

3009149

FIG. 1

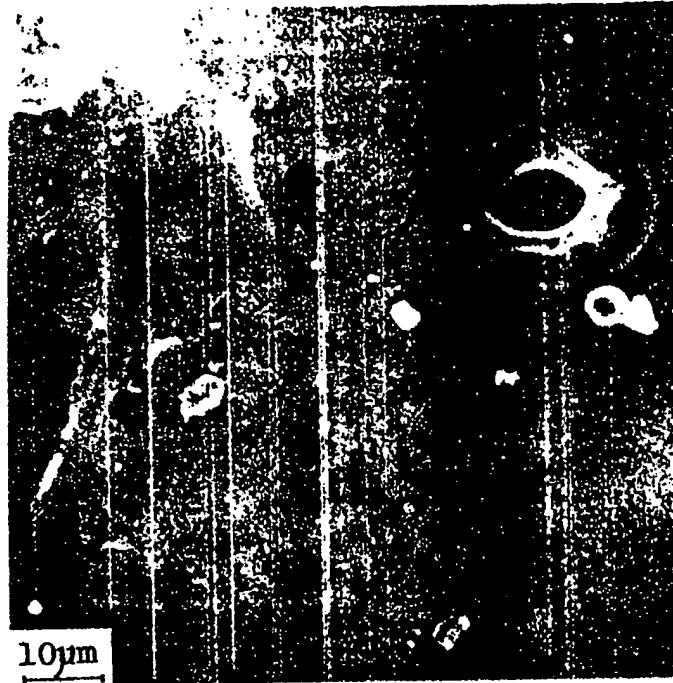
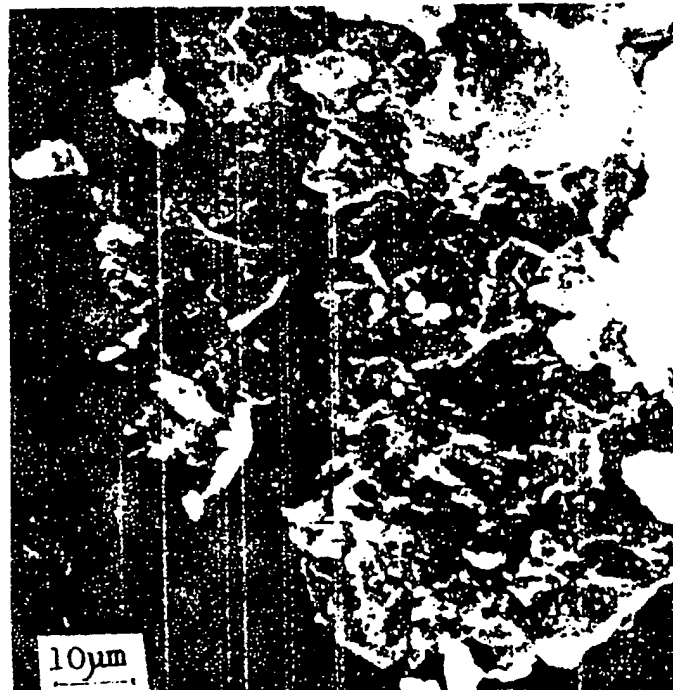


FIG. 2



130039/0219